

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Departamento de Química Física I



TESIS DOCTORAL

**Efectos estructurales y control láser de dinámicas moleculares
ultrarrápidas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Eugenia Corrales Castellanos

Directores

**Luis Bañares Morcillo
Rebeca de Nalda Mínguez**

Madrid, 2017

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física I



**EFFECTOS ESTRUCTURALES Y CONTROL LÁSER DE
DINÁMICAS MOLECULARES ULTRARRÁPIDAS**

TESIS DOCTORAL

M^a EUGENIA CORRALES CASTELLANOS

Directores:

Dr. Luis Bañares Morcillo

Dra. Rebeca de Nalda Mínguez

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física I



**EFFECTOS ESTRUCTURALES Y CONTROL LÁSER DE
DINÁMICAS MOLECULARES ULTRARRÁPIDAS**

Memoria presentada por

M^a Eugenia Corrales Castellanos

Para optar al grado de

Doctor en Ciencias Químicas

Directores:

Dr. Luis Bañares Morcillo

Dra. Rebeca de Nalda Mínguez

Madrid, 2015

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física I y en el Centro de Láseres Ultrarrápidos de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de los Dres. Rebeca de Nalda Mínguez, Científico Titular del Instituto de Química Física Rocasolano del CSIC, y Luis Bañares Morcillo, Catedrático del Departamento de Química Física I. A ellos quiero agradecer el excelente trato recibido así como sus orientaciones científicas durante la realización de la Tesis. También quiero agradecer su paciencia y empatía en los últimos meses, en los que mis circunstancias personales han ralentizado la lectura más de lo que nos hubiese gustado.

Igualmente, quiero expresar mi agradecimiento a los Doctores Judith Durá, Gabriel Amaral y Vicent Lorient, quienes supervisaron mi trabajo durante la realización de mi beca de Iniciación a la investigación y durante mis primeros años de Tesis.

Gracias a los Doctores Jesús González Vázquez e Ignacio Solá por buscar siempre una explicación teórica a mis experimentos. Jesús, hemos compartido muchas horas de discusión y ha sido un auténtico placer aprender de ti. Espero encontrar compañeros con los que me pueda entender tan bien en mi futura carrera profesional.

A mis compañeros de faena Marta, Gari y especialmente Gregory, les agradezco su apoyo y los buenos momentos vividos en el laboratorio. A todos ellos les deseo un futuro brillante. A Marta agradecerle además su amistad incondicional desde el primer día que entramos en la Facultad.

Mi más sincero agradecimiento a los Doctores Luis Rubio y Jesús González Izquierdo por la ayuda prestada aun no siendo mis supervisores durante todos estos años.

Gracias a Valentín Guadaño y todo el equipo de LASING S. A., por hacer que el sistema láser de femtosegundos estuviese siempre en perfecto estado de funcionamiento con la mejor precisión posible, y por los conocimientos técnicos transmitidos durante las largas horas de puesta a punto de los equipos.

Gracias al Profesor Albert Stolow, del National Research Council de Canadá, por acogerme en su grupo de investigación durante cuatro meses. Aunque en esta Tesis no se recogen los resultados allí obtenidos, le estoy profundamente agradecida por la formación y buen trato recibidos durante mi estancia allí. Fue una experiencia inolvidable que además me hizo crecer como persona.

Cómo no, debo agradecer a mis compañeros de Licenciatura: Rocío, Yoli, Anabel, Marta C., Alfonso, Eva, Silvia, Hima, Richard, Laurilla, Marta G, Marisa, Poti y Edu, vuestro apoyo y vuestra amistad desde que nos conocimos en los primeros cursos. Gracias también a los que aun siendo ajenos a este mundo de la Química, os habéis interesado por mi investigación, especialmente gracias a Mar, Kyrana, Sara, Lucía, Leo, Mario y Marina.

Finalmente, quiero dar las gracias a mis padres y hermanos, especialmente a mi madre y a Nuria por no fallar nunca y estar siempre al pie del cañón.

A Javi quiero agradecerle su ánimo y apoyo absoluto. Gracias por anteponer nuestra familia a tus intereses personales o apetencias. La deuda que tengo contigo es impagable. En

el aspecto más académico tengo que agradecerle que me contagiases tu amor por la ciencia y tu buen hacer en el laboratorio, y en parte gracias a ti he podido terminar con éxito mi Tesis Doctoral. Siempre he admirado tu capacidad para llevar a cabo cualquier experimento con éxito, hecho que se refleja en la vasta producción científica que has cosechado durante los años que hemos compartido laboratorio.

A Bruno tengo que agradecerle tanto que es imposible que pueda expresarlo con palabras decentemente.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia a través de los proyectos CTQ2008-02578/BQU, CTQ2012-37404-C02-01 y Consolider SAUUL CSD2007-00013 y gracias a la concesión de una beca FPU del Ministerio de Ciencia e Innovación, organismo al que también deseo expresar mi agradecimiento por permitir dedicarme íntegramente a este trabajo.

Lista de publicaciones relacionadas con la Tesis Doctoral

- M. E. Corrales, J. González-Vázquez, G. Balerdi, I. R. Solá, R. de Nalda, L. Bañares. *Control of ultrafast molecular photodissociation by laser-field-induced-potentials*. Nature Chem., **6**, 785 (2014).
- M. E. Corrales, V. Lorient, G. Balerdi, J. González-Vázquez, R. de Nalda, L. Bañares, A. H. Zewail. *Structural dynamics effects on the ultrafast chemical bond cleavage of a photodissociation reaction*. Phys. Chem. Chem. Phys., **16**, 8703 (2014).
- M. E. Corrales, G. Balerdi, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares. *Strong field control of predissociation dynamics*. Faraday Discuss., **163**, 447 (2013).
- G. Balerdi, M. E. Corrales, G. Gitzinger, J. González-Vázquez, I. R. Solá, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares. *Dynamics Stark shift of the 3R_1 Rydberg state of CH_3I* . Proceedings XVIII International Conference on Ultrafast Phenomena UP2012. EPJ Web of Conferences, **41**, 02035 (2013).
- M. E. Corrales, G. Gitzinger, J. González-Vázquez, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares. *A velocity map imaging and theoretical study of the Coulomb explosion of CH_3I under intense femtosecond IR pulses*. J. Phys. Chem. A, **116**, 2669 (2012).
- G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares. *A femtosecond velocity map imaging study on B-band predissociation in CH_3I . II. The 2_0^1 and 3_0^1 vibronic levels*. Journal of Chemical Physics, **136**, 074303 (2012).
- G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, G. A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares. *A femtosecond velocity map imaging study on B-band predissociation in CH_3I . I. The band origin*. Journal of Chemical Physics, **132**, 234313 (2010).
- R. Montero, A. Peralta Conde, A. Longarte, F. Castaño, M. E. Corrales, R. de Nalda, L. Bañares. *Femtosecond Time-resolved Photophysics and Photodissociation dynamics of 1-Iodonaphthalene*. Phys. Chem. Chem. Phys., **12**, 7988 (2010).

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Interacción de la materia con pulsos láser ultracortos	3
1.1.1. Fotodisociación molecular	4
1.1.2. Ionización molecular	7
1.1.3. Fenómenos de alineamiento molecular	7
1.1.4. Explosión coulombiana	8
1.1.5. Efecto Stark dinámico	10
1.1.6. Generación de armónicos elevados	10
1.2. Cinemática y distribución angular en rupturas de dos cuerpos	11
1.2.1. Formación de esferas de Newton	11
1.2.2. Cinemática de la fotodisociación molecular y explosión coulombiana	12
1.2.3. Cartografía de velocidades con imágenes de iones	14
1.2.4. Reconstrucción de las imágenes 2D: métodos de inversión	17
1.2.5. Distribución angular de los fragmentos	19
1.3. Seguimiento de reacciones químicas con pulsos láser ultracortos: Femtoquímica	22
1.4. Estrategias de control de reacciones químicas con láser	27
1.5. Presentación del trabajo	34
2. SISTEMA EXPERIMENTAL	37
2.1. Sistema láser de femtosegundos	39
2.1.1. Oscilador láser de femtosegundos de Ti:zafiro	41
2.1.2. Amplificador láser de femtosegundos de Ti:zafiro	45
2.1.3. Generadores de tercer y cuarto armónicos	52
2.1.4. Amplificador óptico paramétrico	55
2.2. Máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones	59
2.3. Sincronización del experimento y adquisición	64

3. METODOLOGÍA	67
3.1. Condiciones de los haces moleculares y montajes ópticos	69
3.1.1. Explosión coulombiana de yoduro de metilo con campos IR intensos	69
3.1.2. Efecto de la estructura molecular en la dinámica resuelta en tiempo de la familia de yoduros de alquilo	71
3.1.3. Control de la dinámica de predisociación electrónica de yoduro de metilo por campos láser intensos	75
3.2. Determinación de la intensidad de los pulsos láser de femtosegundo	85
3.3. Calibrado de las imágenes de iones y fotoelectrones	88
3.4. Resolución del cartógrafo de velocidades	95
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	99
4.1. Explosión coulombiana de yoduro de metilo con campos IR intensos	102
4.2. Efecto de la estructura molecular en la dinámica resuelta en tiempo de la familia de yoduros de alquilo	115
4.3. Control de la dinámica de predisociación electrónica de yoduro de metilo por campos láser intensos	140
5. CONCLUSIONES	167
SUMMARY	173
RESUMEN	183
BIBLIOGRAFÍA	193

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Interacción de la materia con pulsos láser ultracortos

A finales de la década de los 80, el desarrollo del láser de Ti:zafiro y la técnica de amplificación de pulsos con trino (CPA, del inglés *chirped pulse amplification*) [1] permitió disponer de pulsos láser tan breves como las decenas de femtosegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), y de potencias tan altas que, focalizando convenientemente los pulsos láser (algunos micrómetros cuadrados), podían alcanzar intensidades de hasta 10^{22} W/cm^2 .

La escala temporal de los femtosegundos es el rango natural en el que se producen los procesos que involucran movimientos nucleares en el seno de sistemas moleculares, tales como la disociación molecular, la vibración o la isomerización. Un proceso de disociación molecular consiste en la ruptura de enlaces químicos en una molécula. Para que esto suceda, es condición necesaria, aunque no suficiente, que se deposite una cantidad de energía en el sistema molecular superior a la energía de alguno de los enlaces de la molécula. Inducir la disociación con pulsos láser permite depositar energía en el sistema molecular controlando diversas variables como la longitud de onda de la radiación incidente, su intensidad y polarización. Que el láser sea además de corta duración presenta la ventaja adicional de poder elegir con alta precisión el instante temporal en el que da comienzo el proceso, permitiendo así su seguimiento en *tiempo real* mediante un esquema de bombeo y sonda, del que se hablará en detalle en la Sección 1.3. En particular, en esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo un estudio fundamentalmente experimental sobre la dinámica de fotodisociación de sistemas moleculares relativamente sencillos en la escala temporal de los femtosegundos, la familia de yoduros de alquilo: CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ y $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$.

El desarrollo de fuentes laser de pulsos de femtosegundos de duración ha supuesto un gran avance tecnológico no sólo por la resolución temporal que ofrecen sino también por las elevadas intensidades que se pueden obtener con ellos. Debido a que los pulsos cortos poseen típicamente energías por pulso no muy inferiores a los pulsos convencionales de nanosegundos de duración, las intensidades alcanzadas pueden ser varios órdenes de magnitud superiores. Cuando un láser de elevada intensidad se enfoca sobre un gas atómico o molecular, el campo electromagnético puede llegar a ser de similar magnitud al coulombiano que une los electrones a los núcleos, lo cual provoca fenómenos altamente no lineales. En esta Tesis Doctoral, se ha hecho uso de láseres ultrarrápidos de elevada intensidad para el estudio de los fenómenos de explosión coulombiana en la molécula de yoduro de metilo (CH_3I) y para el control de la reacción de predisociación electrónica del CH_3I en su segunda banda de absorción, o banda *B*.

A continuación, se procederá a describir los procesos fotoquímicos y fotofísicos, recogidos en la Figura 1.1, derivados de la interacción radiación-materia que se producen en moléculas a medida que aumentamos la intensidad de radiación incidente, haciendo especial énfasis en aquellos que han sido objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral.

1.1 INTERACCIÓN DE LA MATERIA CON PULSOS LÁSER ULTRACORTOS

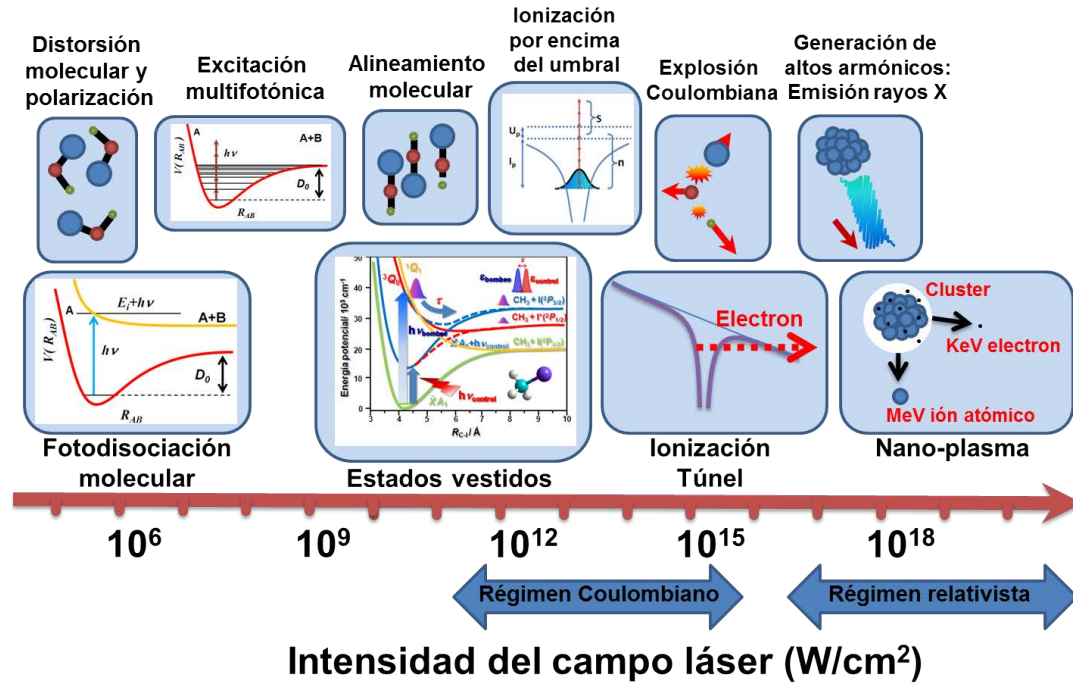


Figura 1.1: Esquema representativo de algunos de los procesos más relevantes derivados de la interacción láser-sistema molecular.

1.1.1 Fotodisociación molecular

Cuando la intensidad de la radiación láser es del orden de 10^6 W/cm^2 , la molécula puede ser excitada a estados electrónicos superiores, por medio de la absorción de uno o varios fotones, en el caso de utilizar radiación visible o ultravioleta, o sufrir excitación vibro-rotacional dentro del estado electrónico fundamental, con radiación infrarroja. El sistema molecular excitado puede evolucionar hacia la formación de fragmentos atómicos y/o moleculares en un proceso de fotodisociación, que puede describirse de manera general como:



donde α y β son los estados cuánticos (traslacional, electrónico y en el caso de tratarse de moléculas, vibro-rotacional) de los fragmentos A y B, respectivamente.

De manera general, un proceso de fotodisociación se inicia cuando la radiación electromagnética interacciona con la molécula de partida. Si la energía absorbida supera la energía de alguno de los enlaces, entonces estos son, a continuación, susceptibles de sufrir una ruptura. Si esto sucede, el proceso da origen a una serie de fragmentos que se forman en estados cuánticos definidos y con una energía cinética determinada. Esta energía cinética es la resultante del reparto energético entre todos los fragmentos de la energía sobrante total, constituida por la energía interna de la molécula y la energía aportada por la radiación, a la que hay que sustraer la energía necesaria para romper el enlace y las energías internas de los fragmentos resultantes. A cada una de las combinaciones de estados de los fragmentos se le llama *canal de disociación*. Para cada canal, los fragmentos son desprendidos en todas las

direcciones del espacio desde un origen común, con un vector velocidad cuyo módulo es constante, formando lo que se conoce como *esferas de Newton*, que serán descritas en detalle en la Sección 1.2.1.

El estudio de un proceso de fotodisociación, como podrá verse en las Secciones 4.2 y 4.3, implica dar respuesta, entre otras, a las siguientes cuestiones: el origen de la ruptura del enlace, la naturaleza y tiempo de vida de los estados excitados implicados en la fotodisociación, la naturaleza de los canales mayoritarios de la reacción, las proporciones de formación entre ellos y el reparto energético.

El mecanismo de ruptura de enlace en una fotodisociación se puede clasificar en dos grandes grupos conocidos como procesos directos o indirectos, dependiendo de la presencia o no de una barrera en la superficie de energía potencial excitada antes de que se produzca la fragmentación del sistema molecular [2].

Fotodisociación directa: La Figura 1.2 muestra gráficamente los dos casos característicos de fotodisociación directa. En el primero de ellos, representado en la Figura 1.2a, tras la absorción de radiación, generalmente de longitud de onda en la región del ultravioleta (UV), la molécula, representada de forma genérica como AB, se excita a un estado electrónico superior desde el que disocia sobre una superficie de energía potencial totalmente repulsiva a lo largo de la coordenada de reacción R_{AB} , sin la participación de barreras o cruces con otras superficies, dando lugar a la formación de los fragmentos A y B. Este tipo de procesos serán estudiados en profundidad en la Sección 4.2.

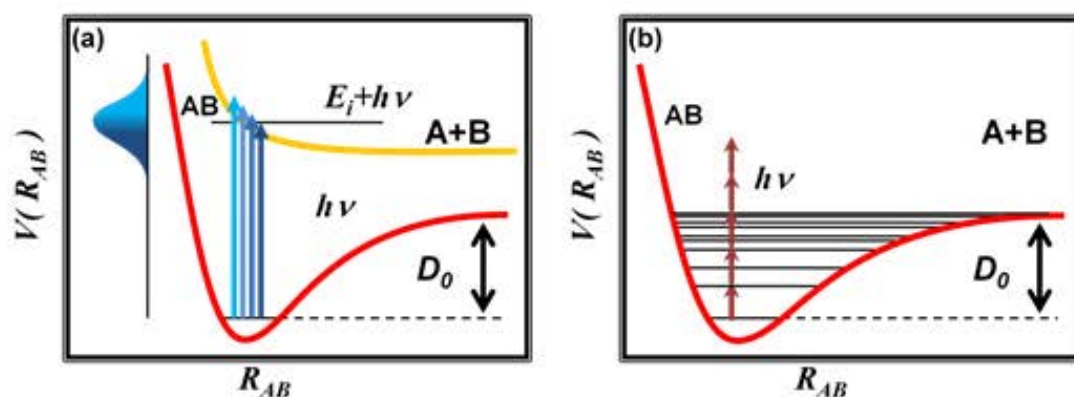


Figura 1.2: Curvas de energía potencial involucradas en procesos de fotodisociación directa para una molécula genérica tipo AB por medio de (a) absorción de un fotón de energía $h\nu$ y disociación en un estado excitado; (b) absorción de n fotones de energía $h\nu$ y disociación en el estado fundamental. R_{AB} es la distancia internuclear de la molécula AB y $V(R_{AB})$ es la energía potencial en función de la distancia R_{AB} .

En la Figura 1.2b se muestra el segundo tipo de fotodisociación directa, en el cual se produce la disociación en el estado electrónico fundamental. En este caso, por absorción de varios fotones de radiación infrarroja (IR), se excitan niveles vibrorrotacionales de la molécula AB, cuya energía se sitúa por encima del umbral de disociación, lo que eventualmente puede producir la ruptura del enlace A-B.

Algunas características importantes de la fotodisociación directa son:

1.1 INTERACCIÓN DE LA MATERIA CON PULSOS LÁSER ULTRACORTOS

- ✓ Rapidez del proceso: El tiempo de vida del estado excitado es corto, menor que el periodo vibracional de la molécula; es decir, unas decenas o centenares de femtosegundos.
- ✓ El espectro de absorción no tiene estructura, es continuo, tal y como puede verse en la Figura 1.2a. Así, cuando la excitación se produce a un solo estado excitado y desde el estado vibracional fundamental del estado electrónico fundamental, la forma del espectro es aproximadamente gaussiana.
- ✓ Las propiedades de los fotofragmentos (distribución angular, alineamiento,...) contienen información sobre las propiedades del estado excitado.

Fotodisociación indirecta: Uno de los procesos indirectos a destacar, por ser el fundamento de los experimentos detallados en la Sección 4.3, es la *predisociación electrónica*. La molécula AB, tras la absorción de radiación, es excitada a un estado electrónico ligado, pero que presenta un cruce con un estado excitado electrónico puramente repulsivo, a través del cual disocia la molécula en los fragmentos A y B como consecuencia del acoplamiento entre el estado ligado y el repulsivo. Este proceso, que aparece representado en la Figura 1.3, tiene una duración superior al de fotodisociación directa y depende de la probabilidad de transición entre los estados electrónicos excitados involucrados. El espectro de absorción en este caso tiene estructura discreta, ya que la excitación es a un estado ligado.

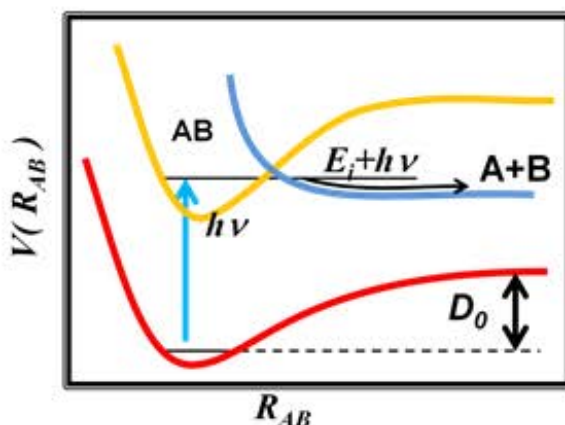


Figura 1.3: Curvas de energía potencial involucradas en procesos de fotodisociación indirecta por predisociación electrónica para una molécula genérica tipo AB. Por medio de absorción de un fotón de energía $h\nu$ la molécula se excita al estado enlazado (amarillo) que posteriormente sufre una transición no radiativa al estado repulsivo (azul) a través del cual la molécula disocia en los fragmentos A y B.

Otra posibilidad de fotodisociación indirecta se da cuando la excitación se produce a un mínimo local de la superficie de energía potencial a la que accede el sistema. La ruptura inmediata del enlace no se produce debido a la existencia de una barrera de potencial. Sin embargo, la fotodisociación puede finalmente ocurrir por medio de una redistribución de la energía vibracional intramolecular entre los diferentes grados de libertad nucleares, *predisociación vibracional*, o por efecto túnel, *predisociación rotacional*. El tiempo de vida de este estado cuasi-ligado depende de la probabilidad de transferencia de la energía vibracional intramolecular o del efecto túnel. Por último, la fotodisociación puede producirse mediante *conversion interna*. La molécula AB es excitada hasta un estado electrónico excitado enlazado,

desde el cual, mediante *conversion interna*, puede pasar al estado fundamental desde el que fotodisocia. La molécula que pasa al estado fundamental posee una elevada energía interna, por encima del umbral de disociación en el estado fundamental, pudiendo por tanto disociarse de forma eficiente.

1.1.2 Ionización molecular

En un proceso de ionización, la energía de la radiación es utilizada para arrancar un electrón, generalmente de la capa de valencia, de una molécula AB, pudiendo quedar AB^+ en un estado electrónico fundamental o excitado, y con un cierto grado de excitación vibro-rotacional. La energía mínima para arrancar un electrón de la capa de valencia de la molécula es lo que se conoce como potencial de ionización, PI. Generalmente, suele ser un proceso directo que ocurre tras la absorción de un fotón UV o varios IR y que transcurre en la escala de los attosegundos ($1 \text{ attosegundo} = 10^{-18} \text{ segundos}$) [3], aunque también se puede dar de forma indirecta (autoionización) [4]. En este último caso, la molécula accede a un estado neutro por encima del potencial de ionización con posterior relajación al estado iónico y expulsión del electrón.

Generalmente, la ionización tiene lugar por la absorción de k fotones de energía $h\nu$, siendo $(k-1)h\nu < PI < kh\nu$, para pasar al continuo con una energía cinética $E_c = kh\nu - PI$. Este tipo de procesos multifotónicos (MPI, del inglés *MultiPhoton Ionization*) fueron observados por primera vez por Voronov y Delone, estudiando una transición en Xe que involucraba siete fotones [5]. En principio, el número de fotones absorbidos será el mínimo necesario para que se produzca la ionización. Sin embargo, cuando la intensidad del campo eléctrico es lo suficientemente alta, pueden ocurrir procesos que involucran un número de fotones superior al mínimo necesario para la ionización, con una probabilidad comparable, apareciendo la denominada ionización por encima del umbral (ATI, del inglés *Above Threshold Ionization*). La energía del electrón en el estado final será entonces $E_c = (k+s)h\nu - PI$, siendo s el número de fotones adicionales absorbidos. Los primeros experimentos de transiciones multifotónicas por encima del umbral fueron realizados por Agostini y colaboradores en 1979 [6].

1.1.3 Fenómenos de alineamiento molecular

El alineamiento molecular inducido por campos eléctricos de intensidad moderadamente elevada (10^{10} - 10^{12} W/cm^2) consiste en el control, por medio de la aplicación de campos laser, de las direcciones preferentes de los ejes de la molécula respecto al sistema de coordenadas del laboratorio. Este es un fenómeno general para todas las moléculas de polarizabilidad anisótropa, para las que el eje más polarizable de la molécula tiende a alinearse con el vector de polarización del campo eléctrico. En especies sin momento dipolar permanente, este efecto ocurre por la interacción del campo eléctrico del láser con el dipolo inducido en la molécula.

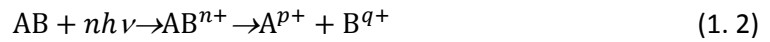
Se puede distinguir entre alineamiento adiabático y no adiabático dependiendo de la duración del pulso láser que induce el alineamiento en comparación con el periodo rotacional

1.1 INTERACCIÓN DE LA MATERIA CON PULSOS LÁSER ULTRACORTOS

de la molécula. El primero sucede cuando la envolvente del campo eléctrico cambia lentamente en comparación con la escala de tiempo característica de rotación de la molécula. En este caso, una vez desaparece el campo, el alineamiento también lo hace [7]. Por contra, el alineamiento no adiabático se da cuando la duración del pulso láser es muy inferior al periodo rotacional de la molécula [8]. En estas condiciones, en ausencia de radiación láser, las moléculas se encuentran orientadas al azar. Cuando introducimos el pulso láser intenso no resonante, se induce en ellas un dipolo en la dirección de la polarización del campo. La molécula rota alineando el dipolo paralelamente al vector de polarización del campo eléctrico, estabilizándose considerablemente al minimizar su energía. Al ser la duración del pulso de excitación menor que el periodo rotacional de la molécula, ésta recibe un rápido impulso de alineamiento, creándose en la molécula un paquete de ondas rotacional. Una vez que el pulso se ha extinguido, el paquete de ondas rotacional presenta recurrencias cuánticas en tiempos múltiplos y submúltiplos del periodo rotacional de la molécula [9].

1.1.4 Explosión coulombiana

En este tipo de procesos, que serán ampliamente estudiados en la Sección 4.1, cuando la molécula AB recibe radiación de intensidad suficiente (10^{14} - 10^{15} W/cm²), puede sufrir la pérdida de varios electrones, quedando múltiplemente cargada. La densidad de carga positiva puede localizarse en los fragmentos A y B de la molécula, de modo que éstos se repelerán eléctricamente. Cuando la densidad de carga sea suficiente como para que el potencial coulombiano supere el potencial de enlace, la molécula se fragmenta de acuerdo con la expresión general



donde p y q representan las cargas de los fragmentos iónicos. Cada pareja de cargas (p, q) es considerada un canal de explosión coulombiana, siendo $n=p+q$. La activación de los diferentes canales es fuertemente dependiente de la intensidad del láser: a medida que aumenta la intensidad del láser, aumenta el número de electrones arrancados a la molécula de partida, y se van activando canales con índices (p, q) mayores. Pero una vez que la intensidad es suficiente para activar un determinado canal, la energía global de dicho canal no va a depender de la intensidad del láser con la que se irradia.

Para favorecer los procesos de explosión coulombiana frente al resto, se requiere radiación láser de elevada intensidad. Dentro de este régimen de intensidades altas, existe un parámetro que nos permite establecer un umbral a partir del cual típicamente se pasa a favorecer el proceso de explosión coulombiana. Dicho parámetro se denomina parámetro de Keldysh o factor adiabático, y para átomos viene dado por la siguiente expresión [10,11]:

$$\gamma = \frac{\omega_0(2I_p)^{1/2}}{E_0} = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (1.3)$$

donde ω_0 es la frecuencia y E_0 es la amplitud del campo electromagnético. I_p es la energía de ligadura del electrón y $U_p = E_0^2/4\omega_0^2$ es la energía ponderomotriz, esto es, la energía que en

promedio un campo oscilante cede a un electrón libre durante un ciclo óptico. Para moléculas, la expresión del parámetro de Keldysh es más compleja [12], pero para las regiones de intensidad exploradas en este trabajo emplearemos el parámetro derivado para átomos, que proporciona una estimación adecuada.

Si el factor adiabático es superior a la unidad, el régimen de interacción se puede considerar multifotónico, y en él el campo eléctrico del láser se puede tratar como una perturbación del sistema molecular. Es habitual que en este régimen domine la ionización disociativa, en la que se promociona la molécula a un estado iónico repulsivo en el que disocia en un fragmento neutro y otro iónico.

En cambio, cuando el factor adiabático es inferior a la unidad, lo que suele suceder para frecuencias bajas y campos intensos, la intensidad del campo láser es tan alta que no puede ya considerarse sólo como una perturbación del sistema molecular, y la pérdida de electrones en este régimen se produce por ionización túnel (TI, del inglés *Tunnel Ionization*).

Para entender lo que ocurre en este caso es útil recordar cómo afecta un campo eléctrico estático intenso a un átomo. Pensemos por simplicidad en un átomo de hidrógeno en el estado fundamental. La función de onda electrónica se encuentra entonces fuertemente ligada por la barrera coulombiana tal como se representa en la Figura 1.4a.

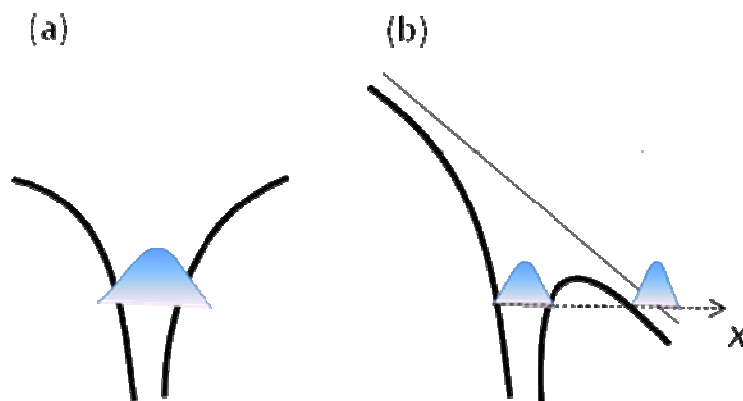


Figura 1.4: Esquema de la evolución de la función de onda electrónica cuando la ionización se produce por efecto túnel.

Al aplicar un campo externo E polarizado en la dirección x , el potencial instantáneo se ve modificado, pasando a ser $V = -1/r + Ex$ (Figura 1.4b). El electrón ve una barrera de potencial que, si el campo es lo suficientemente intenso, puede atravesar por efecto túnel. El cálculo de la tasa de ionización, ω , es relativamente sencillo en este caso y conduce a la expresión [13]:

$$\omega = \frac{4}{E} e^{-2/3E} \quad (1.4)$$

que crece al aumentar la intensidad del campo aplicado, como es de esperar.

En el régimen de ionización túnel no tenemos un campo estático pero la frecuencia es tan baja que podemos utilizar una aproximación adiabática, válida cuando el periodo óptico es mucho mayor que el tiempo de túnel. Este tiempo de túnel puede estimarse de una manera

1.1 INTERACCIÓN DE LA MATERIA CON PULSOS LÁSER ULTRACORTOS

simple como el cociente entre la distancia entre los puntos de corte de la barrera de potencial con la energía no perturbada del electrón y la velocidad con la que el electrón atraviesa dicha barrera [14,15] y que es $\tau_t = \sqrt{I_p}/E_0$.

El electrón podrá atravesar la barrera cuando ese tiempo de túnel sea menor que un ciclo óptico, es decir, precisamente cuando el parámetro de Keldysh sea menor que la unidad [16,11]. Puede suponerse entonces que el electrón “ve” una barrera de potencial que evoluciona tan lentamente que le permite escapar por efecto túnel.

1.1.5 Efecto Stark dinámico

Los campos láser intensos son capaces de modificar de forma significativa los hamiltonianos moleculares, produciendo así cambios dinámicos sustanciales. Como ya se ha visto, los láseres ultracortos alcanzan fácilmente campos eléctricos del mismo orden que los campos eléctricos asociados al sistema molecular, de tal forma que la presencia del pulso láser puede distorsionar las superficies de energía potencial durante el transcurso de una reacción fotoquímica. Sussman *et al.* [17] fueron los primeros que lograron en este sentido modificar la relación entre dos canales de fotodisociación de la molécula IBr a través de un fenómeno que denominaron control por efecto stark dinámico (DSC, del inglés *Dynamic Stark Control*). Su idea consistió en usar un campo intenso (10^{12} - 10^{14} W/cm²), infrarrojo y no resonante con ninguna transición de la molécula, para modificar la barrera de cruce entre dos curvas de energía potencial que correlacionan con la formación de átomos de bromo en diferentes estados espín-órbita. Modificando el cruce consiguieron promocionar la formación de uno de los estados electrónicos del átomo de bromo frente al otro.

1.1.6 Generación de armónicos elevados

La generación de armónicos elevados por aplicación de campos electromagnéticos de elevada intensidad (10^{12} - 10^{16} W/cm²) en moléculas se basa en un mecanismo que puede ser simplificado en tres pasos [18]: primero se produce la ionización túnel de los electrones, seguida del movimiento libre de los mismos en el campo eléctrico. En principio el electrón sufre una aceleración que lo aleja del ión y, más tarde, al cambiar el sentido del campo eléctrico en el ciclo, se invierte la aceleración, dirigiéndolo de nuevo hacia el ión. En este regreso existe una cierta probabilidad de recoliación (elástica o inelástica), o recombinación con emisión de radiación en forma de armónicos elevados de la frecuencia láser (HHG, del inglés *High Harmonic Generation*) [19,20]. Estos armónicos pueden extenderse hasta la región del ultravioleta extremo e incluso rayos X, y la combinación de un conjunto de armónicos emitidos en fase se realiza en trenes de pulsos de attosegundos de duración ($1\text{as}=10^{-18}$ s). En este proceso, la energía cinética, la amplitud y la fase del paquete electrónico que recolisiona se transfieren al pulso de radiación emitida a través del momento de transición. Se puede interpretar el proceso como la absorción de muchos fotones del campo intenso, seguida de la emisión de un sólo fotón de energía igual a la suma de los anteriores. Dado que la energía del fotón emitido es un múltiplo entero de la energía de los fotones absorbidos, la frecuencia de la radiación resultante es también un múltiplo de la del láser intenso.

Las etapas de ionización y recombinación se describen de un modo relativamente sencillo cuando el medio generador de armónicos está constituido por átomos isotrópicos sin estructura interna. Sin embargo, estas etapas en moléculas son mucho más complejas, ya que, por un lado, los orbitales electrónicos moleculares pueden presentar estructuras espaciales complicadas, y por otro lado, aparecen dependencias de la emisión de armónicos con las posiciones de los núcleos [21,22,23,24].

Adicionalmente, la generación de armónicos elevados puede ser empleada como método espectroscópico para el estudio de la dinámica vibro-rotacional de un sistema molecular [25,26]. Actualmente existen todavía numerosas incógnitas sobre los detalles de la generación de armónicos en sistemas moleculares, y el campo atrae el interés de numerosos grupos de investigación, especialmente por su relevancia en la generación y control de pulsos láser de attosegundos.

1.2 Cinemática y distribución angular en rupturas de dos cuerpos

1.2.1 Formación de esferas de Newton

Consideremos de manera general la ruptura de un sistema molecular como



En el sistema de referencia del centro de masas de AB, tras la absorción de n fotones de energía $\hbar\nu$, se generan dos fragmentos que son eyectados en sentidos opuestos en el espacio con el mismo momento lineal. Recordemos que, en el caso de un proceso de fotodisociación, A y B representan dos fragmentos atómicos o moleculares neutros; para fotoionización, se consideran un electrón y un catión; y para la explosión coulombiana, representan dos cationes que pueden estar múltiplemente cargados, con la consiguiente liberación de electrones, no representada en la ecuación.

En el caso de la fotodisociación y la explosión coulombiana, la energía traslacional (o cinética) total es repartida entre los dos fragmentos de modo que se garantice la conservación de momento y energía, como se verá en la siguiente sección. Para procesos de fotoionización donde $m_e \ll m_{AB+}$, el electrón recibe prácticamente la totalidad de la energía traslacional y, por tanto, el ión aparece con una cantidad despreciable de energía cinética.

Consideraremos la disociación de una molécula como un evento, siendo el origen espacial el centro de masas (CM) de la misma. Para un canal de ruptura dado, cada evento generará fragmentos con la misma velocidad pero distinta dirección; es decir, cada evento genera fragmentos A con la misma velocidad pero en distintas direcciones, e igualmente sucede con los fragmentos B. La suma de todos los eventos en el espacio da lugar a distribuciones esféricas en el espacio de velocidades, denominadas *esferas de Newton*.

1.2 CINEMÁTICA Y DISTRIBUCIÓN ANGULAR EN RUPTURAS DE DOS CUERPOS

En la Figura 1.5 se muestran, a modo de ejemplo, dos eventos para los cuales se ha considerado que la masa del fragmento A es inferior a la masa del fragmento B, $m_A < m_B$ y, por tanto, la velocidad del fragmento A es superior a la del fragmento B, $v_B < v_A$.

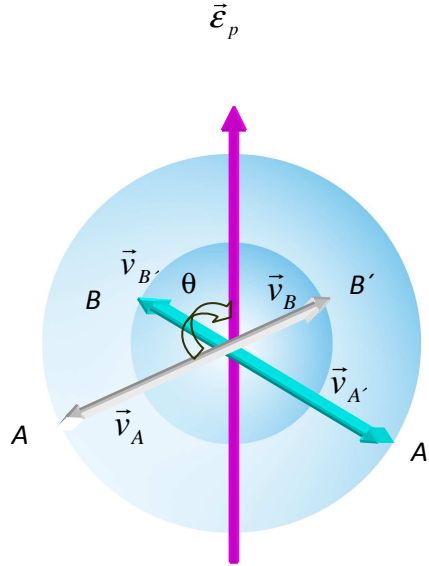


Figura 1.5: Esfera de Newton formada por n eventos de fotodisociación de la molécula AB, en el espacio de velocidades. Si el fragmento A tiene menor masa que B, para un evento dado el módulo de su vector velocidad será mayor. Para un segundo evento, los módulos de los vectores velocidad de los fragmentos A' y B' serán idénticos a los de los fragmentos A y B, respectivamente. De este modo para n eventos, obtendremos una distribución tridimensional que formará la superficie de una esfera para los fragmentos A, y una esfera de radio menor para los fragmentos B. El ángulo θ es el ángulo que forman los vectores velocidad de los fragmentos con el vector de polarización de la radiación incidente.

De la medición de las esferas de Newton es posible obtener información acerca de la velocidad de los fragmentos como magnitud escalar, y sobre la anisotropía de la fotodisociación, es decir, la probabilidad de encontrar los fragmentos eyectados preferentemente en ciertas regiones de la esfera. Estos dos parámetros, la velocidad o energía traslacional de los fragmentos y la anisotropía de la distribución, serán estudiados en detalle a continuación.

1.2.2 Cinemática de la fotodisociación molecular y explosión coulombiana

Consideremos ahora la cinemática de los dos procesos objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral: fotodisociación molecular y explosión coulombiana.

El balance de energía para una reacción de **fotodisociación** en la que una molécula AB se rompe en sus fragmentos A y B, siendo D_0 la energía mínima para romper el enlace A-B (energía de disociación de la molécula) será:

$$E_{int}(AB) + E_{cin}(AB) + nh\nu = E_{int}(A) + E_{int}(B) + E_{cin}(A) + E_{cin}(B) + D_0 \quad (1.6)$$

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

donde E_{int} es la energía interna de la molécula o de los fragmentos y E_{cin} la energía cinética de los mismos. Si suponemos que la expansión supersónica que da lugar a la formación de un haz molecular, que corresponde a nuestras condiciones de trabajo, enfría los estados internos de la molécula de partida, entonces $E_{int}(AB)$ puede considerarse despreciable. Si además tomamos como origen de coordenadas el centro de masas de la molécula, $E_{cin}(AB)$ se anula, por lo que la ecuación anterior queda reducida a:

$$nh\nu = E_{int}(A) + E_{int}(B) + E_{cin}(A) + E_{cin}(B) + D_0 \quad (1.7)$$

Así, es posible definir una energía disponible del sistema E_{dis} como:

$$E_{dis} = nh\nu - D_0 = E_{int}(A) + E_{int}(B) + E_{cin}(A) + E_{cin}(B) \quad (1.8)$$

Del mismo modo es posible definir una energía cinética total disponible del sistema (KER, del inglés *Kinetic Energy Release*), que se expresará como la suma de las energías cinéticas de los fragmentos A y B:

$$KER = E_{cin}(A) + E_{cin}(B) = \frac{1}{2}m_A|\vec{v}_A|^2 + \frac{1}{2}m_B|\vec{v}_B|^2 \quad (1.9)$$

donde $m_A\vec{v}_A$ y $m_B\vec{v}_B$ son los momentos lineales de los fragmentos A y B, respectivamente.

Combinando las ecuaciones (1.8) y (1.9) podemos expresar la energía cinética total en función de la energía disponible del sistema:

$$KER = E_{cin}(A) + E_{cin}(B) = nh\nu - D_0 - E_{int}(A) - E_{int}(B) \quad (1.10)$$

donde $nh\nu$ y D_0 son magnitudes conocidas, mientras que $E_{int}(A)$ y $E_{int}(B)$ son, en general, determinables experimentalmente. Por ejemplo, para una detección por ionización multifotónica resonante (REMPL, del inglés *Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*) de los productos, es posible seleccionar el estado cuántico que se detecta.

Por conservación del momento lineal en el sistema de referencia del centro de masas, debe cumplirse:

$$m_A\vec{v}_A = m_B\vec{v}_B \quad (1.11)$$

Esto hace que se pueda expresar la energía cinética de cada uno de los fragmentos procedentes de una reacción de fotodisociación de una molécula genérica AB como:

$$\begin{aligned} E_{cin}(A) &= \frac{m_B}{m_A + m_B} KER \\ E_{cin}(B) &= \frac{m_A}{m_A + m_B} KER \end{aligned} \quad (1.12)$$

donde $m_B/(m_A+m_B)$ y $m_A/(m_A+m_B)$ son factores de masa.

Para calcular la energía con la que serán eyectados los fragmentos en un proceso de **explosión coulombiana** representado de manera general según la expresión:

1.2 CINEMÁTICA Y DISTRIBUCIÓN ANGULAR EN RUPTURAS DE DOS CUERPOS

$$AB + nh\nu \rightarrow AB^{n+} \rightarrow A^{p+} + B^{q+} \quad (1.13)$$

hay que multiplicar la ecuación de potencial repulsivo de Coulomb por el factor de masas correspondiente:

$$E_{COUL}(A) = f_A \frac{pqe^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad f_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (1.14)$$

$$E_{COUL}(B) = f_B \frac{pqe^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad f_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad (1.15)$$

donde p y q son las cargas de los fragmentos generados, R la distancia internuclear A-B y $E_{COUL}(A)$ y $E_{COUL}(B)$ son las energías de los fragmentos atómicos y/o moleculares A y B, respectivamente, que obtenemos para un determinado canal (p,q) .

1.2.3 Cartografía de velocidades con imágenes de iones

La cartografía de velocidades con imágenes de iones o VMI (del inglés, *Velocity Map Imaging*) fue desarrollada por Eppink y Parker a finales de los años 1990 [27] y constituyó un gran avance respecto a la técnica de imágenes de iones introducida originalmente por Houston y Chandler [28,29].

Un experimento de fotodisociación molecular mediante cartografía de velocidades con imágenes de iones está constituido por los siguientes pasos:

1. *Creación de esferas de Newton.* En un primer lugar, un pulso láser de disociación (bombeo) de adecuada longitud de onda interacciona con las moléculas del haz molecular, dando lugar a un estado electrónico excitado que disocia según: $AB + h\nu \rightarrow AB^* \rightarrow A + B$. Los fragmentos generados son eyectados en sentidos opuestos respecto al centro de masas de la molécula original, siendo la energía traslacional total repartida entre los dos fragmentos de acuerdo con las ecuaciones vistas en la sección anterior. Dado un canal único de disociación, cada una de las moléculas que fotodisocie generará fragmentos con la misma velocidad pero distinta dirección, dando lugar a una distribución esférica de velocidades en el espacio. Lógicamente, si A es de menor masa que B, el fragmento A tendrá una velocidad mayor y recorrerá una distancia mayor que el fragmento B por unidad de tiempo. De este modo, la superficie esférica generada por los fragmentos B será de menor radio que la generada por los fragmentos A.

2. *Ionización de los fragmentos.* La detección de los productos de la fotodisociación se realiza por medio de ionización utilizando un segundo pulso láser (normalmente de distinta longitud de onda que el de bombeo) denominado láser de sonda. La técnica láser habitual es la ionización multifotónica resonante, REMPI, selectiva en estados cuánticos de los productos. En este proceso es importante que no se altere la velocidad inicial de las especies neutras que forman las esferas de Newton, requisito que queda garantizado, ya que en el proceso de fotoionización $A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$, es el electrón, por su masa mucho menor, la partícula que se

lleva prácticamente toda la energía cinética generada en el proceso. Por lo tanto, las esferas de Newton correspondientes a los iones son prácticamente idénticas a las originales correspondientes a las especies neutras.

3. *Proyección de las esferas de Newton de iones en un detector bidimensional sensible a la posición.* Para proyectar la distribución tridimensional de iones en un plano (detector) se utiliza un sistema de lentes electrostáticas entre las que se forman las partículas cargadas. El sistema consta de tres placas: placa extractora (E), placa repulsora (R) y placa aceleradora (G). A las placas R y E se le aplican potenciales positivos decrecientes, mientras que la placa G está conectada a tierra. Estas placas repelen la esfera generada de iones con carga positiva impulsándola hacia el detector. Una vez superada la placa G, las esferas de iones vuelan libremente a través de un tubo de tiempo de vuelo, expandiéndose hasta alcanzar el detector bidimensional. Los voltajes aplicados a las placas E y R tienen que tener una relación de valores definida para conseguir que el sistema funcione como un cartógrafo de velocidades. La zona de interacción entre la radiación electromagnética y el haz molecular podemos asemejarla a un cilindro. Cuando los voltajes son los adecuados ocurre que los iones producidos entre las placas R y E que tengan la misma velocidad, serán enfocados por el sistema de lentes tras la zona de vuelo libre en el mismo punto del detector, independientemente de la zona del cilindro donde se hayan generado.

4. *Reconstrucción de la distribución 3D de los fragmentos a partir de la imagen 2D proyectada en el detector.* Una vez obtenida la imagen bidimensional, es necesario manipularla matemáticamente para recuperar la distribución 3D original de los fragmentos. Para ello se utiliza la denominada transformada de Abel [30]. Para poder aplicarla se hace imprescindible mantener simetría cilíndrica en el experimento, para lo cual la polarización del pulso láser de bombeo ha de ser lineal y además paralela al plano del detector sensible a la posición. La aplicación de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones se muestra en la Figura 1.6.

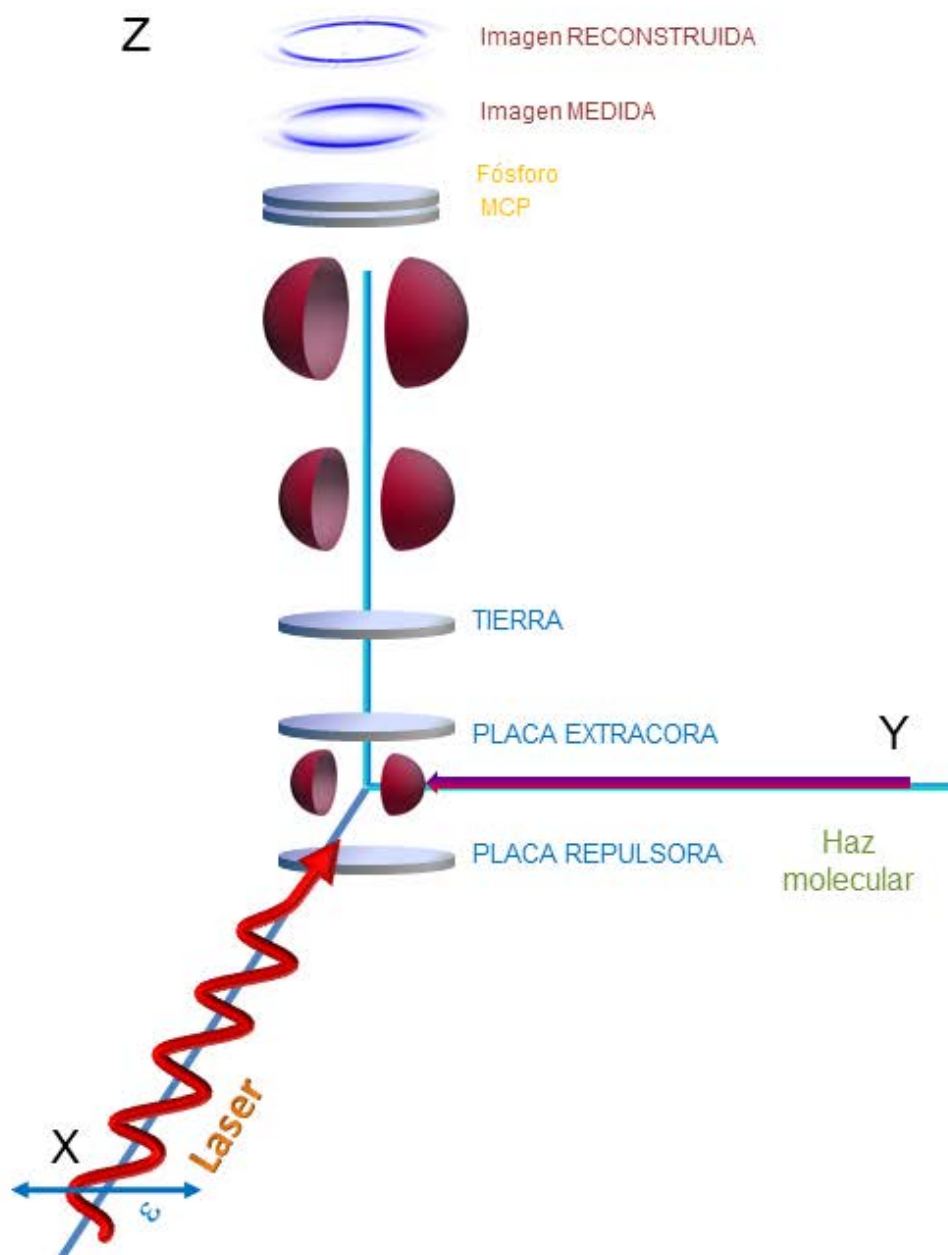


Figura 1.6: Esquema de un experimento de cartografía de velocidades con imágenes de iones en condiciones de VMI. Tras la interacción entre las moléculas del haz molecular y el pulso láser de excitación (bombeo), los fragmentos forman esferas de Newton, que son posteriormente ionizadas por un segundo pulso láser (sonda) y aceleradas por el campo eléctrico generado en el sistema de extracción (placas extractora y repulsora). Finalmente, éstas son detectadas en el detector MCP (del inglés, Microchannel Plate) y la fluorescencia emitida por la pantalla de fósforo es recogida por una cámara CCD. Nótese que la transición representada en la Figura presenta carácter paralelo (véase la Sección 1.2.5) y que el plano del detector es paralelo al vector polarización del campo, manteniendo la simetría cilíndrica del experimento.

1.2.4 Reconstrucción de las imágenes 2D: métodos de inversión

A continuación, se describirá brevemente el fundamento de los métodos de inversión de las imágenes de iones medidas.

Sea el eje z , como se muestra en la Figura 1.7, el eje de simetría cilíndrica; se denomina $I(x, y, z)$ a la distribución 3D de la imagen y $P(x, z)$ a la proyección 2D en el plano del detector (plano xz). La distribución 2D de iones medida, $P(x, z)$, se puede escribir, por tanto, en función de la distribución 3D original, $I(x, y, z)$, como:

$$P(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dy \quad (1.16)$$

El perfil de intensidad en x que posee la proyección 2D $P(x, z)$ para cada valor de z , esto es $P_z(x)$, es la proyección de una función bidimensional $I_z(x, y)$. Esto hace posible que el análisis de cada imagen se pueda hacer línea a línea (para cada valor de z). Así, si se considera únicamente una fila de la imagen a lo largo del eje x para un valor dado de z , sea $z = z_0$, se puede definir una función que depende únicamente de x , $f(x)$, que sustituyendo en la ecuación (1.16) permite obtener:

$$f(x) = P(x, z_0) = \int_{-\infty}^{\infty} s(x, y) dy = 2 \int_0^{\infty} s(x, y) dy \quad (1.17)$$

donde $s(x, y) = I(x, y, z_0)$, y se corresponde con una rodaja de la distribución 3D perpendicular al eje de simetría cilíndrica.

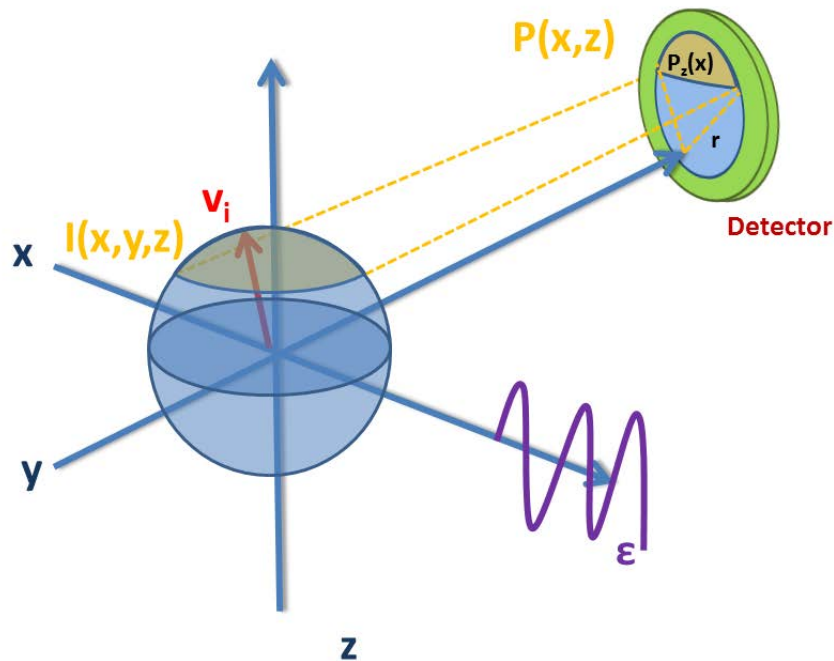


Figura 1.7: Representación esquemática de la distribución 3D de velocidades de los fragmentos con simetría cilíndrica en torno al eje z y su proyección en un plano. En un experimento de VMI, el detector está al final del eje y , y el láser se propaga a lo largo del eje x con polarización paralela al eje z .

1.2 CINEMÁTICA Y DISTRIBUCIÓN ANGULAR EN RUPTURAS DE DOS CUERPOS

A partir de este punto, hay varios procedimientos matemáticos para recobrar $s(x, y)$ a partir de $f(x)$, que es el conjunto de funciones medidas, para reconstruir la distribución de velocidades original, como son la Transformada de Abel, la Transformada de Hankel [30], la proyección hacia atrás o pelado de cebolla (del inglés, *onion peeling*) [31] o métodos iterativos [32]. Cabe destacar, entre los métodos más recientes de inversión de imágenes, el método BASEX [33], en el cual se aplica lo que se conoce como una expansión de funciones de base al método de Transformada de Abel, y su evolución, el método pBASEX [34] en el que se aplica el método BASEX en un sistema de coordenadas polares. Ya que tanto el método BASEX como pBASEX han sido los dos métodos aplicados en el tratamiento de las imágenes medidas de este trabajo, se describirán a continuación con detalle, así como la Transformación de Abel.

Transformada inversa de Abel [35]: Se trata de una transformación que se utiliza frecuentemente para el análisis de funciones esféricas o cilíndricamente simétricas. La transformada inversa de Abel de una función $s(r)$ viene dada por

$$s(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{df/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (1.18)$$

La ecuación (1.18) puede aplicarse directamente para la extracción de $s(r)$ a partir de la función medida $f(x)$. De este modo, es posible reconstruir la distribución 3D original, ya que aplicando la ecuación (1.17), para cada rodaja de la imagen proyectada, $f(x, z_0)$, es posible obtener la función $s(r, z_0)$.

BASEX [33]: Reisler y colaboradores propusieron en 2002 un método en el que los datos de la proyección experimental se expanden sobre una base de funciones que son proyecciones analíticas de funciones similares a las gaussianas y sin singularidades. Los coeficientes de esta expansión proporcionan directamente la información que se requiere para la reconstrucción de la distribución tridimensional de velocidades. El método se conoce como BASEX (del inglés, *BAsis Set EXpansion*).

La idea del método BASEX es hacer una descomposición de la función $I(r, z)$ en funciones de base $f_k(r, z)$ según

$$I(r, z) = \sum_{k=0}^{K-1} C_k f_k(r, z) \quad (1.19)$$

Es posible describir la función distribución de velocidades en 3D, I , y su proyección P , como expansiones del conjunto de funciones de base empleando los mismos coeficientes:

$$\mathbf{P} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{G} \quad (1.20)$$

donde \mathbf{G} es la matriz cuyos coeficientes son las transformadas inversas de Abel de las funciones f_k :

$$G_k = A^{-1} f_k \quad (1.21)$$

Se eligen funciones de base de tal forma que la transformada inversa de Abel tiene una formulación analítica conocida [33].

Hay que hacer notar que, en general, el número de funciones de base puede ser menor o mayor que el número de píxeles de la imagen, haciendo que el problema esté, o bien insuficientemente determinado, o bien que contenga demasiadas ligaduras. En este último caso, no existe \mathbf{G}^{-1} , que es lo que en principio debería calcularse para obtener el vector de los coeficientes \mathbf{C} . Una solución a este problema se encuentra en el procedimiento de regularización de Tikhonov [36], según el cual:

$$\mathbf{C} = \mathbf{P}\mathbf{G}^T(\mathbf{G}\mathbf{G}^T + q^2\mathbf{I})^{-1} \quad (1.22)$$

donde q es un parámetro de regularización e \mathbf{I} es la matriz identidad. Una vez la matriz \mathbf{C} es obtenida según la ecuación (1.22), se puede construir la imagen invertida según la ecuación (1.19). El método BASEX supone una mejora con respecto a los anteriores métodos de inversión mencionados. Sin embargo, persiste el problema del ruido, que se concentra en el eje transversal de la imagen. Existe una versión del programa BASEX que trabaja bajo entorno Windows y que es distribuida por los autores, Reiser y colaboradores, de forma gratuita bajo petición. Esta ha sido la aplicación del programa BASEX utilizada en este trabajo

pBASEX [34]: El método pBASEX es similar al método BASEX, pero en un sistema de coordenadas polares; es decir, se elige una base de funciones polares sobre la cual se descompone la imagen medida. La aplicación de las coordenadas polares en la definición de las funciones de base hace que el ruido se acumule en la región central de la imagen, lo cual puede ser preferible en ciertas aplicaciones. No obstante, es necesario escoger una base lo suficientemente grande para obtener distribuciones angulares, puesto que al ser una rutina de ajuste, el número de funciones de base tiene que ser adecuado para reproducir las características de la imagen. Cuando se conoce el número de fotones N involucrados en el proceso de estudio, se utilizan generalmente $N+1$ polinomios de Legendre. Existe una versión del programa pBASEX que trabaja en el sistema operativo Linux disponible bajo petición a los autores, García y colaboradores [34].

1.2.5 Distribución angular de los fragmentos

Para finalizar vamos a estudiar la distribución de las partículas en las esferas de Newton, esto es, la anisotropía espacial. La distribución angular de los fragmentos está gobernada por el momento dipolar de la transición. En una molécula diatómica, la naturaleza de la transición dependerá de la simetría de los estados inicial y final, pudiéndose definir dos situaciones límite: transiciones paralelas (entre estados de simetría $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ o $\Pi \leftrightarrow \Pi$) y perpendiculares (entre estados de simetría $\Sigma \leftrightarrow \Pi$). En las transiciones paralelas el momento dipolar de transición se sitúa paralelo al eje internuclear, mientras que en las transiciones perpendiculares el momento dipolar es perpendicular al eje internuclear.

En cualquier caso, serán preferentemente excitadas las moléculas con los momentos dipolares de transición paralelos a la dirección de polarización del campo, quedando las moléculas excitadas alineadas tras la absorción de radiación. Si el tiempo de fotodisociación es inferior al periodo de rotación de la molécula, el alineamiento de la molécula confiere un alineamiento espacial a las velocidades de salida de los fragmentos, \vec{v} , ya que esta velocidad está alineada en la dirección del eje internuclear de la molécula, estableciéndose, por tanto,

1.2 CINEMÁTICA Y DISTRIBUCIÓN ANGULAR EN RUPTURAS DE DOS CUERPOS

una relación entre el vector velocidad de los fragmentos y el vector de polarización del campo eléctrico. En este caso, la distribución angular de los fragmentos es anisotrópica, que es lo que sucede en una fotodisociación directa, como es el caso que vamos a abordar en la Sección 4.2: fotodisociación en la banda A de los yoduros de alquilo.

Sin embargo, si nos encontramos ante el caso de una fotodisociación indirecta o predisociación, es posible que el tiempo de disociación sea superior al periodo de rotación de la molécula, en cuyo caso se pierde total o parcialmente el alineamiento espacial conseguido por la absorción del fotón, generando una distribución angular más isotrópica. Este tipo de procesos han sido ampliamente estudiados en la Sección 4.3.

En ambos casos, si para producir una determinada transición se requiere la absorción de N fotones de luz linealmente polarizada, la expresión de la distribución angular de los fragmentos se escribe como [37,38,39]:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{n=0}^N \beta_{2n} P_{2n}(\cos \theta) \quad (1.23)$$

donde $I(\theta)$ es la distribución angular en función del ángulo θ que forman el vector de polarización de la radiación \vec{e} y la velocidad de los fragmentos, \vec{v} , σ es la sección eficaz de absorción, β_{2n} son los parámetros de anisotropía y $P_{2n}(\cos \theta)$ los polinomios de Legendre, los cuales pueden calcularse a partir de la expresión:

$$P_{n+1}(x) = \frac{1}{n+1} [(2n+1)xP_n(x) - nP_{n-1}(x)] \quad (1.24)$$

sabiendo que $P_0(x) = 1$, $P_1(x) = x$.

Para transiciones en las que sólo se requiera la absorción de un fotón y en ausencia de efectos de polarización de los fragmentos, como alineamiento del momento angular orbital (fragmento atómico) o rotacional (fragmento molecular), la expresión anterior queda reducida a:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (1.25)$$

siendo $P_2(\cos \theta)$ el segundo polinomio de Legendre, que viene dado por $\frac{1}{2} [3\cos^2 \theta - 1]$. Los valores límite del parámetro de anisotropía son $\beta = 2$ para una transición paralela, $\beta = -1$ para una transición perpendicular, y $\beta = 0$ para una transición isotrópica. Las distribuciones angulares que se obtendrían en estos tres casos límite pueden verse en la Figura 1.8.

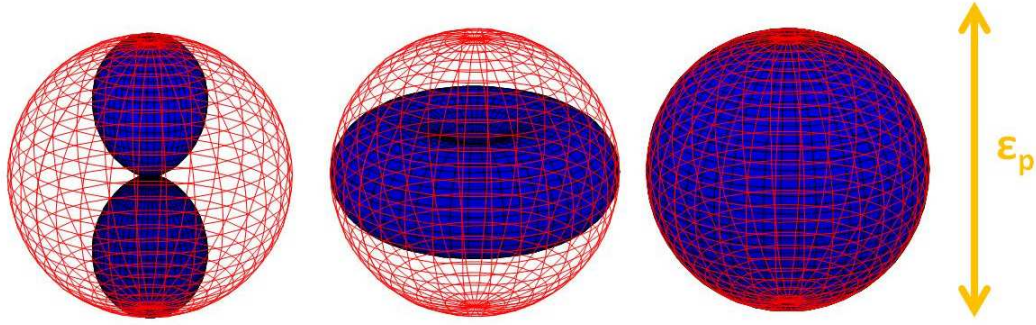


Figura 1.8: Representación de la ecuación (1.25) de las distribuciones angulares de probabilidad de emisión de fragmentos con los valores $\beta = 2$ (izquierda, transición puramente paralela), $\beta = -1$ (centro, transición puramente perpendicular) y $\beta = 0$ (derecha, distribución isotrópica). La doble flecha representa la dirección de la polarización del láser.

A continuación, se representan de forma esquemática las imágenes de iones 2D medidas por medio de la técnica VMI para transiciones paralela y perpendicular.

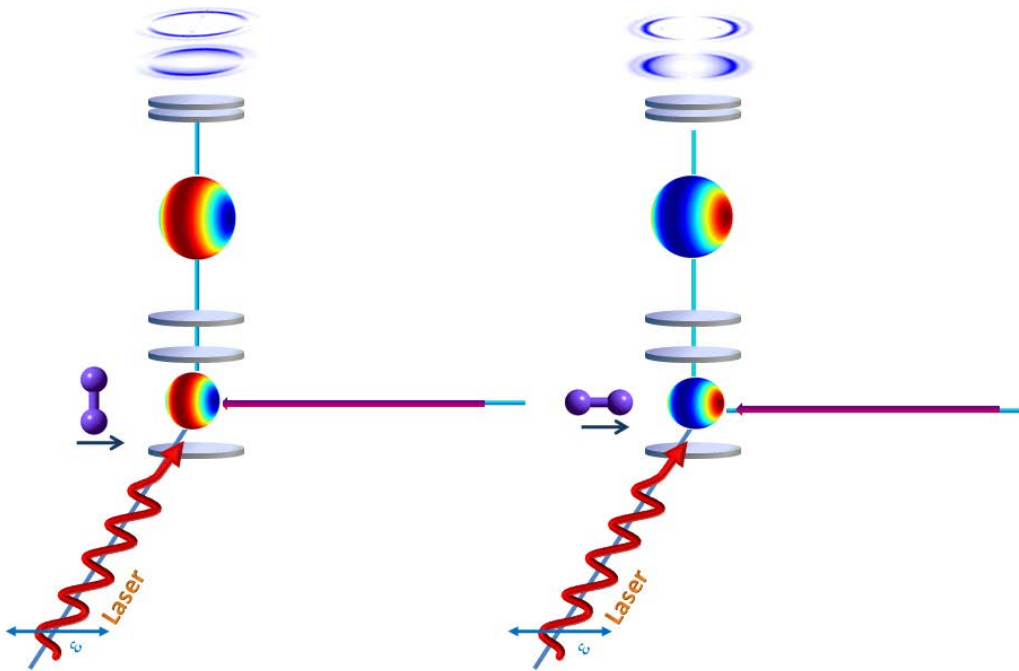


Figura 1.9: En la parte de la derecha se presenta el caso de la fotodisociación a través de una transición paralela en la que el momento dipolar de la transición es paralelo al eje internuclear, $\beta = 2$. En la parte de la izquierda se presenta el caso de la fotodisociación a través de una transición perpendicular en la que el momento dipolar de la transición es perpendicular al eje internuclear, $\beta = -1$. En ambos casos, se cumple que el vector de polarización es paralelo al plano del detector (para mantener la simetría cilíndrica del experimento, que nos permite realizar la inversión de Abel). En las esferas de Newton se representa en rojo las zonas con mayor probabilidad de encontrar eventos siendo $I(\theta) \propto \cos^2\theta$ para una transición paralela pura y $I(\theta) \propto \sin^2\theta$ para una transición perpendicular pura.

Para fotodisociaciones indirectas, como es el caso de procesos predisociativos, la ruptura del enlace no es instantánea. En estos casos, si el tiempo de vida del estado excitado,

1.3 SEGUIMIENTO DE REACCIONES QUÍMICAS CON PULSOS LÁSER ULTRACORTOS: FEMTOQUÍMICA

τ , es similar al periodo rotacional de la molécula, τ_{rot} , se puede emplear un tratamiento clásico de la rotación de las moléculas y puede evaluarse el parámetro de anisotropía asintótico mediante la expresión [40]:

$$\beta(\omega, \tau) = \beta_0 \frac{1 + (\omega\tau)^2}{1 + 4(\omega\tau)^2} \quad (1.26)$$

donde $\beta_0 = -1$ o $\beta_0 = 2$ en el caso de una transición perpendicular o paralela pura, respectivamente, τ es el tiempo de vida de las moléculas en el estado predisociativo y ω es la velocidad angular de la molécula excitada, tal que $E_{rot} = \frac{I_b \omega^2}{2}$, siendo I_b el momento de inercia principal de rotación y E_{rot} la energía rotacional.

Nótese que aunque la distribución tiende a hacerse más isotrópica, en ningún caso el parámetro β llega a un valor de cero. Los valores límite de β para predisociaciones serán de $\beta = 0.5$ para transiciones paralelas y $\beta = -0.25$ para transiciones perpendiculares.

En el caso de que haya efectos de alineamiento del momento angular orbital (fragmentos atómicos) o rotacional (fragmentos moleculares), realizándose la detección de los fragmentos por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1) en un proceso de excitación con un fotón de luz linealmente polarizada, como es el caso que presentamos en las Secciones 4.2 y 4.3, la ecuación (1.25) ya no es válida y hay que incluir términos adicionales; en particular, los términos pares de cuarto y sexto orden según:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2(\cos\theta) + \beta_4 P_4(\cos\theta) + \beta_6 P_6(\cos\theta)] \quad (1.27)$$

donde β_2 , β_4 y β_6 representan los parámetros de anisotropía de segundo, cuarto y sexto orden, y $P_2(\cos\theta)$, $P_4(\cos\theta)$ y $P_6(\cos\theta)$ son los correspondientes polinomios de Legendre.

1.3 Seguimiento de reacciones químicas con pulsos láser ultracortos: Femtoquímica

En esta Sección se realizará una breve revisión del área de la Química denominada Femtoquímica, que se centra en el estudio de la dinámica de los átomos involucrados en las reacciones químicas elementales, como la rotación y la vibración de una molécula, además de la formación y ruptura de enlaces químicos, en los tiempos característicos en los que esta dinámica tiene lugar.

Los primeros experimentos en Femtoquímica fueron realizados por Zewail y colaboradores [41,42,43,44,45], utilizando láseres ultrarrápidos que producen pulsos de fotones de unas decenas de femtosegundos, lo que es imprescindible si se quiere seguir la dinámica cuántica resuelta en tiempo de un proceso químico reactivo con resolución de 0.1 Å. Si la velocidad de los átomos (centro del paquete de ondas de Ehrenfest) es del orden de

10^5 cm/s, se requiere a partir de $\Delta x = p/m\Delta t$, un intervalo Δt del orden de decenas de femtosegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$).

Estos autores llevaron a cabo una serie de experimentos de fotodisociación molecular con los que se consiguió, por primera vez, no sólo medir el tiempo de ruptura de un enlace químico de manera directa (esto es, en *tiempo real*), sino detectar y caracterizar los complejos activados de la reacción química, lo que se denominó *Espectroscopía del Estado de Transición en la escala de los Femtosegundos* (FTS, del inglés *Femtosecond Transition State Spectroscopy* o FTS), que desembocaría en la aparición de un nuevo campo de investigación dentro de la Química denominado Femtoquímica.

Experimentalmente, para conseguir la película *estroboscópica* de una reacción química en el campo de fuerzas interatómicas (superficie electrónica de energía potencial mecanocuántica) se requiere disponer de un esquema de bombeo y sonda con pulsos láser de femtosegundos. Un primer pulso láser de bombeo excita las moléculas desde la superficie del estado fundamental a un punto de una superficie excitada, por ejemplo disociativa, iniciándose (origen de tiempos) el movimiento del paquete de ondas en ella. Con un retardo variable que puede ir desde las decenas de femtosegundos hasta picosegundos, se dispara un segundo pulso láser de sonda, que detecta los productos de reacción o las especies transitorias, empleando técnicas tales como ionización multifotónica resonante (REMPI) o fluorescencia inducida por láser (LIF, del inglés *Laser Induced Fluorescence*). Si la longitud de onda del pulso de sonda se sintoniza con el fin de detectar productos de reacción hablamos de FTS *en resonancia*, mientras que si se sintoniza para detectar especies intermedias hablamos de FTS *fuera de resonancia*. De cualquier forma, repitiendo numerosas veces el experimento bombeo-sonda con diferentes tiempos de retraso entre ambos pulsos, se obtiene una imagen congelada de la molécula en el proceso de disociación para cada tiempo de retraso y, en conjunto, una visión a tiempo real de la molécula evolucionando en el estado excitado.

Para comprender cómo suceden estos dos tipos de experimentos, se tomará como referencia un experimento LIF bombeo-sonda de la molécula de cianuro de yodo (ICN) llevado a cabo por Zewail y col. [46,47]. Las curvas de energía potencial se muestran en la Figura 1.10, donde V_0 es el estado electrónico fundamental de la molécula, V_1 es el estado electrónico excitado disociativo y V_2 corresponde a un estado electrónico excitado superior.

El objetivo es investigar la ruptura de la molécula de ICN resuelta en tiempo en sus fragmentos yodo (I) y radical ciano (CN). Para ello, un primer pulso láser excita electrónicamente las moléculas de ICN desde el estado fundamental al primer estado excitado, que es repulsivo. El paquete de ondas generado en la superficie repulsiva evoluciona hacia la ruptura C-I. A continuación se dispara el láser de sonda. La Figura 1.10 refleja dos circunstancias que clasifican a los experimentos FTS en los dos tipos antes mencionados.

FTS en resonancia: El láser de sonda se sintoniza para que su longitud de onda (λ_s) coincida con la absorción resonante de alguno de los productos de reacción, concretamente en este caso corresponde a la transición electrónica entre el estado fundamental ($X^2\Sigma^+$) y el primer estado excitado ($B^2\Sigma^+$) del fragmento CN, desde el cual emite fluorescencia.

1.3 SEGUIMIENTO DE REACCIONES QUÍMICAS CON PULSOS LÁSER ULTRACORTOS: FEMTOQUÍMICA

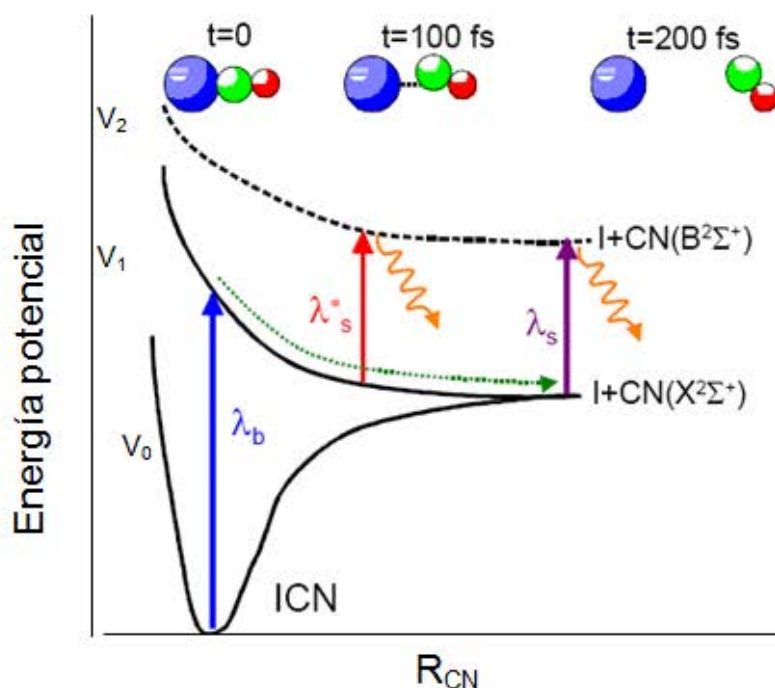


Figura 1.10: Fotodisociación del ICN sobre la superficie excitada a $t = 0, 100$ y 200 fs desde el instante inicial de absorción. Adaptado de la Ref. [46].

La absorción del láser de sonda es despreciable hasta que ha transcurrido el tiempo necesario (τ) para que los fragmentos se encuentren a una distancia internuclear suficiente como para no interactuar entre sí, y puedan considerarse fragmentos libres (esto es, el tiempo necesario para pasar de la distancia C-I de equilibrio, R_0 , a una distancia R_∞). En este momento, se abre una ventana óptica de detección en la superficie de energía potencial V_1 definida por la diferencia energética entre las superficies V_1 y V_2 y la anchura espectral del láser de sonda. La anchura espectral hace que sean detectadas moléculas en un intervalo de valores R_∞ , de tal modo que a un tiempo τ , fragmentos a una distancia R en la que todavía interactúan en cierta medida con sus co-fragmentos, pueden sufrir una transición vertical a V_2 y ser detectados.

El tiempo de retraso para el cual el láser de sonda es absorbido proporciona una medida directa del tiempo que tarda en producirse la ruptura del enlace C-I. El comportamiento de la señal detectada, en este caso la fluorescencia del fragmento CN en función del tiempo de retraso, es lo que se conoce como transitorio del proceso. Para un transitorio FTS medido en resonancia se espera un perfil que se ajuste a una función escalón para $t = \tau$, pero para ello debería cumplirse que los pulsos láser sean funciones tipo delta de Dirac (δ) en tiempo y en energía, y que el paquete de ondas se desplace sin dispersión a lo largo de la superficie V_1 , condiciones que no son físicamente realizables. Así, en la práctica, es común emplear una función sigmoidal tipo Boltzmann para representar los transitorios, donde la mitad de la subida se corresponde con $\tau_{1/2}$ que definimos como tiempo de reacción.

La anchura temporal de los pulsos láser de bombeo y sonda tiene un efecto más importante en la forma de los transitorios. Siendo $I_b(t)$ y $I_s(t)$ los perfiles de intensidad temporal

de los pulsos de bombeo y sonda, el transitorio FTS, $A(t)$, es la convolución de la función escalón (ideal) con la función de correlación cruzada de los láseres, $C(t)$, según [47]:

$$A(t) = \int_{-\infty}^t C(x - \tau_{1/2}) dx \quad (1.28)$$

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_b(t - y) I_s(y) dy \quad (1.29)$$

Considerando una función respuesta molecular, $M(t)$, el transitorio final vendrá dado por:

$$A(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx I_s(t - x) \int_{-\infty}^{\infty} dy I_b(y) M(x - y) \quad (1.30)$$

En la Figura 1.11 se simula la apariencia del transitorio de una fotodisociación directa que transcurre en un tiempo típico de 100 fs, resultado de la convolución de la función escalón con correlaciones cruzadas de los láseres bombeo y sonda cada vez mayores.

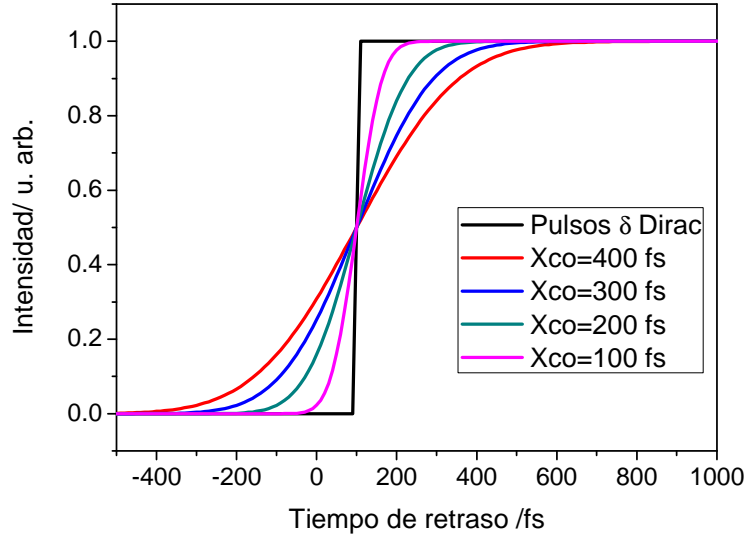


Figura 1.11: Simulación de experimentos FTS en resonancia correspondientes a un proceso de fotodisociación directa para diferentes valores de correlación cruzada (X_{co}) de los láseres de bombeo y sonda.

FTS fuera de resonancia: En este tipo de experimentos FTS, la longitud de onda del pulso láser de sonda, $\lambda_s^*(t^*)$, se sintoniza fuera de la resonancia de los fragmentos libres, de forma que existe la posibilidad de que sea idónea para que el pulso láser de sonda sea absorbido por una especie transitoria intermedia entre la molécula inicial excitada y los fragmentos separados, con un R_{cl} que denominaremos R^* .

Tras absorber un fotón y promocionar su población desde V_0 a V_1 , la molécula evoluciona por la superficie $V_{1,}$ pudiendo llegar el momento en el que adopte la configuración a la cual $R_{cl}=R^*$ y, por tanto, sea susceptible de absorber el láser de sonda. Aplicando los mismos argumentos acerca de las anchuras espectrales de los láseres explicadas para los experimentos FTS en resonancia, la señal detectada irá en aumento hasta que las moléculas en tránsito salgan de la zona de acoplamiento óptico en $V_{1,}$ debido a que la molécula sigue

1.3 SEGUIMIENTO DE REACCIONES QUÍMICAS CON PULSOS LÁSER ULTRACORTOS: FEMTOQUÍMICA

evolucionando y, por tanto, aumentando su valor de R_{CI} . Cuando las moléculas abandonan la zona de acoplamiento óptico, la señal decae.

Se tiene, por tanto, para cada valor de longitud de onda de sonda, $\lambda_s^*(t^*)$, un transitorio correspondiente a una especie en tránsito caracterizada por un valor de R^* determinado. Barriendo R^* consecutivos con diferentes valores de longitud de onda del láser de sonda se puede tener una visión de las diferentes regiones de la superficie de energía potencial (SEP).

En la Figura 1.12 se presentan distintos transitorios correspondientes a la fotodisociación de la molécula ICN sondeando a diferentes longitudes de onda del láser de sonda. En el transitorio (1) la longitud de onda es la adecuada para que los pulsos láser sean absorbidos por la molécula casi en la configuración original a la que fue excitada, es decir, sin que el paquete de ondas tenga posibilidad de evolucionar apenas a lo largo de la superficie V_1 (esto es, $R^* \approx R_0$). En el transitorio (3) la situación es precisamente la contraria, pues la longitud de onda del láser de sonda es muy próxima a la longitud de onda a la cual absorben los fragmentos libres, en este caso, el radical CN. Como puede verse en la Figura 1.12, a medida que $\lambda_s^*(t^*)$ se acerca a $\lambda_s(t_f)$, debido a las anchuras espectrales de los láseres de femtosegundos, comienza a abrirse también la ventana óptica de detección de las especies libres, por lo que la señal de los transitorios no decae hasta cero a tiempos largos.

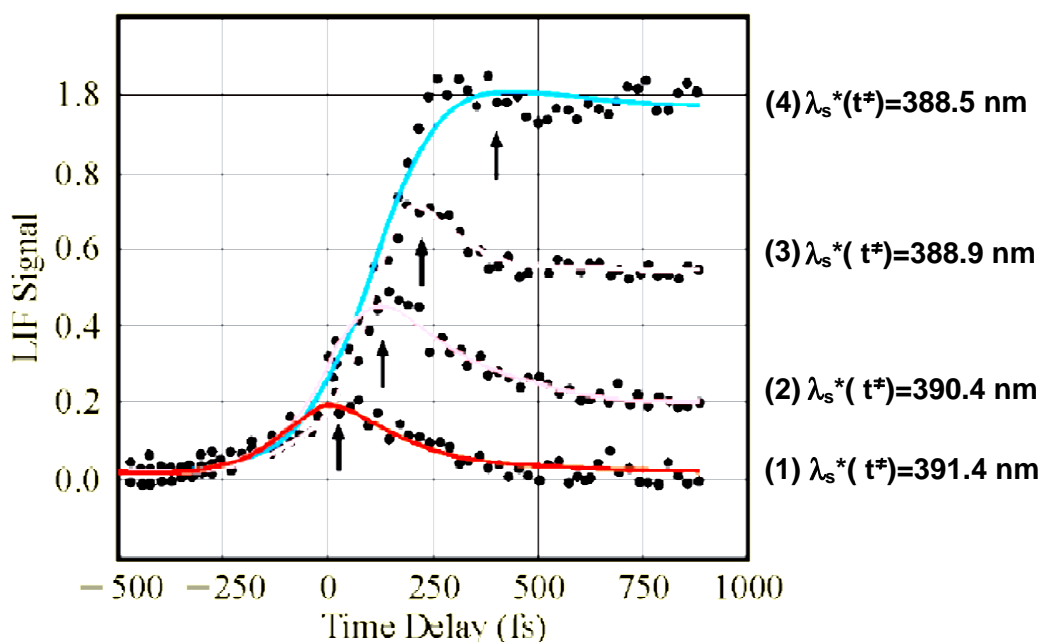


Figura 1.12: Figura tomada de la referencia [46] donde se muestran los primeros experimentos con resolución temporal de femtosegundos de FTS realizados por Zewail y colaboradores para el ICN, detectando mediante LIF el fragmento CN [47]. En la figura se muestra el transitorio tomado “en resonancia” en azul para $\lambda_s(t_f)=388.5$ nm y los transitorios tomados “fuera de resonancia” para $\lambda_s^*(t^*)=388.9$ nm, 390.4 nm y 391.4 nm, en tonalidades rojas.

Por tanto, como acabamos de ver, los experimentos FTS fuera de resonancia con láseres de femtosegundos nos permiten sondear regiones puntuales de V_1 a lo largo de la coordenada de reacción. La idea de obtener a través de esta metodología la visión global de la superficie disociativa requiere un barrido de longitudes de onda del láser de sonda

comprendido entre la longitud de onda necesaria para excitar la molécula en su configuración inicial de equilibrio, hasta la longitud de onda del láser de sonda necesaria para excitar los fragmentos libres.

La relevancia de estos experimentos se vio recompensada una década después con el Premio Nobel de Química de 1999, otorgado a Ahmed H. Zewail por sus estudios sobre los estados de transición de las reacciones químicas mediante la espectroscopia de femtosegundos [48].

En la actualidad, las aplicaciones de la Femtoquímica se extienden a todos los estados de agregación de la materia, así como a sistemas de una alta complejidad que incluyen sistemas biológicos. Cómo funcionan los catalizadores o cómo deben diseñarse los dispositivos electrónicos moleculares, cuáles son los delicados mecanismos de los procesos de la vida o cómo deben diseñarse los fármacos del futuro, son campos de aplicación de plena actualidad. Además, el campo de la Femtoquímica no se refiere únicamente a la observación de la dinámica molecular, sino que incluye también el control cuántico de esos movimientos, como veremos en la siguiente sección.

1.4 Estrategias de control de reacciones químicas con láser

Una de las áreas de la Química que ha atraído un interés creciente en los últimos años ha sido el control de la reactividad química. Maximizar o minimizar determinados productos de reacción y acelerar o ralentizar la reactividad son objetivos abordados tradicionalmente desde un punto de vista macroscópico. Ya en 1884, el químico francés Le Chatelier enunció la posibilidad de ejercer control termodinámico sobre una reacción química en equilibrio modificando variables externas como la presión, la temperatura o la concentración de alguno de los reactivos y/o productos involucrados. Anteriormente, en 1835 el químico sueco Berzelius definió el concepto de catálisis y control cinético. Berzelius observó que determinadas sustancias tenían la capacidad de actuar sobre una reacción, proporcionando un mecanismo alternativo que involucraba un estado de transición diferente y una menor energía de activación. Sin embargo, el verdadero control químico, que consistiría en la manipulación de la naturaleza cuántica del proceso a nivel microscópico, quedó aún muy lejos de las posibilidades de estos experimentadores [49].

Con la aparición de la tecnología láser a partir de los años 1960 se abre un abanico de nuevas posibilidades de control de las reacciones químicas. En los primeros experimentos de control con radiación láser se pretendía sintonizar la longitud de onda del láser incidente, aprovechando su monocromaticidad, para que ésta coincidiese con la frecuencia vibracional de un determinado enlace de la molécula. Se pensó que por absorción resonante de la luz se incrementaría la amplitud de vibración de dicho enlace hasta que se lograse la disociación del mismo. Desafortunadamente, el concepto de la así llamada Química selectiva en modos (o en inglés, *Mode selective Chemistry*) funcionó únicamente para casos muy particulares [50,51,52],

1.4 ESTRATEGIAS DE CONTROL DE REACCIONES QUÍMICAS CON LÁSER

puesto que en general la energía aportada de forma específica a un enlace químico, no permanece localizada en dicho enlace, sino que como consecuencia de los acoplamientos entre los distintos modos de vibración moleculares, se produce la relajación (o redistribución) vibracional intramolecular (IVR, del inglés *Intramolecular Vibrational Redistribution*). Como consecuencia de ello, el efecto neto de la interacción con la radiación láser es un simple incremento de la temperatura vibro-rotacional de la molécula, lo que inhibe la ruptura selectiva del enlace de interés y fomenta la ruptura de los enlaces más débiles de la molécula [53,54,55]. Por tanto, en una descripción mecanocuántica del sistema, es necesario dar cuenta de los términos de acoplamiento vibracionales intramoleculares. En términos generales, el hamiltoniano completo del sistema es el responsable de su evolución temporal, por lo que no es suficiente utilizar una proyección reducida del mismo que se base en la separación interatómica de un determinado enlace químico de la molécula.

No obstante, desde estos primeros ensayos hasta la actualidad se han realizado importantes progresos teóricos y experimentales que han demostrado que variando las características espectro-temporales de la radiación láser coherente es posible ejercer control sobre el resultado de la interacción radiación-materia por medio de efectos cuánticos de interferencia, lo que ha culminado en la aparición de un nuevo campo denominado Control Cuántico o Control Coherente [56,57]. Basándonos en las propiedades de coherencia de los láseres, las características espectro-temporales de los campos eléctricos aplicados se ajustan de modo que una función de onda mecanocuántica inicial se transforma en la función de onda final deseada. Esta manipulación mecanocuántica coherente del sistema molecular hace posible la selección de aquella trayectoria, de entre las muchas posibles en la superficie de energía potencial, que conduce al producto deseado. Las interferencias constructivas de los caminos de reacción se utilizan para favorecer los productos deseados, mientras que las interferencias destructivas reducen la contribución de aquellos caminos no deseados.

A continuación, se van a describir las principales estrategias de control desarrollados en las últimas décadas, alguno de los cuales, como veremos en el Capítulo 4, han sido utilizados en la presente Tesis Doctoral para controlar la dinámica de predisiociación del yoduro de metilo (CH_3I).

a) Control en el dominio de las frecuencias

La técnica de control en el dominio de las frecuencias puede entenderse fácilmente recurriendo a los postulados que Brumer y Shapiro realizaron a finales de la década de los 1980, [58,59,60,61]. El esquema original contempla un sistema con tres niveles, uno fundamental y dos niveles excitados degenerados, tal como se representa en la Figura 1.13. La promoción desde el estado fundamental hasta los niveles excitados puede realizarse a través de una transición de un fotón de frecuencia 3ω , o de una transición de tres fotones de frecuencia ω [62,63].

Si se varía la fase relativa $\Delta\phi = \phi_\omega - \phi_{3\omega}$ entre los dos campos láser, la interferencia de las amplitudes de probabilidad de ambos caminos (absorción monofotónica de 3ω y absorción de tres fotones de ω) genera la modulación de la población de los estados finales $|\psi\rangle$ y $|\psi'\rangle$.

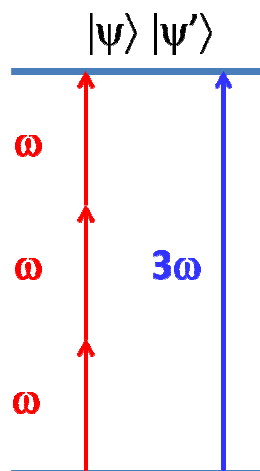


Figura 1.13: Esquema de control en el dominio de las frecuencias de Brumer y Shapiro basado en interferencias constructivas y destructivas entre la fase relativa de dos caminos de excitación diferentes en los que se absorbe uno o tres fotones de frecuencias 3ω y ω , respectivamente [58].

Para poblar uno de los estados finales degenerados a costa del otro, las modulaciones de probabilidad inducidas por la variación de la fase relativa de los campos de luz tienen que estar fuera de fase, una respecto de la otra, en los estados finales. De ese modo, un cierto valor de $\Delta\phi$ conduce a una interferencia constructiva en un canal y a una interferencia parcialmente destructiva en el otro.

Este método de control fue demostrado durante los años 1990 en numerosos experimentos que incluyen el control de la transferencia de población entre estados enlazantes en átomos y moléculas, [62,64,65,66], el control de la energía y de la distribución angular de fotoelectrones [67,68], e iones [69] procedentes de reacciones de fotodisociación, el control de la sección eficaz en reacciones fotoquímicas [70,71,72], o el control de la corriente fotoeléctrica en semiconductores [73]. Sin embargo, sus aplicaciones prácticas son bastante limitadas. Es muy difícil equilibrar la probabilidad de excitación a lo largo de las dos vías, ya sea porque una de las secciones eficaces de absorción es muy pequeña o porque intervienen otros procesos competitivos.

Debido a estos factores y otros problemas técnicos (imperfección del foco y alineamiento de los dos haces láser), el control conseguido en este tipo de experimentos ha sido modesto, típicamente entre el 25 y el 50% para el control de la transferencia de población entre estados enlazantes [74,75] (el valor más alto reportado fue alrededor del 75% en la referencia [66] y alrededor del 15-25% para el control de las proporciones entre diferentes canales de disociación y ionización en moléculas [70,71].

b) Control en el dominio temporal: Estrategia “pump-dump” o “bombeo-retorno”

En los años 1980, Tannor, Kosloff y Rice [76,77] propusieron un método para el control de reacciones que implica el uso de dos pulsos láser de femtosegundos con un retardo controlable entre ellos. El primer pulso láser (“bombeo”) genera un paquete de ondas vibracional en una superficie de energía potencial electrónicamente excitada de la molécula. El paquete de ondas evoluciona libremente en dicha superficie, sondeando diferentes

1.4 ESTRATEGIAS DE CONTROL DE REACCIONES QUÍMICAS CON LÁSER

configuraciones nucleares de la molécula. Si transcurrido un tiempo determinado, se alcanza una configuración en el estado excitado asociada a un producto deseado en el estado fundamental, se dispara un segundo pulso láser (“de retorno”) con la suficiente intensidad, transfiriendo toda o parte de la población al canal de salida *deseado* [77,78].

En los últimos años, el uso de esquemas bombeo-retorno no se ha limitado únicamente a constituir una herramienta de control sino que también ha sido utilizado en espectroscopia de absorción resuelta en tiempo para explorar estados de transición. Zgrablic *et al.* [79] han demostrado una fuerte dependencia del rendimiento cuántico de la fotoisomerización del *trans*-retinal después de la absorción de un fotón de bombeo centrado a 400 nm usando esquemas de bombeo-retorno-sonda. Chen *et al.* han investigado la influencia de la longitud de enlace I-I sobre la probabilidad de ionización de los electrones en orbitales de valencia de I₂ usando esquemas de bombeo-retorno-sonda y espectroscopia de transformada de Fourier [80].

La estrategia bombeo-retorno constituye el fundamento de parte de los experimentos detallados en la Sección 4.3 de esta Tesis Doctoral.

c) Técnica adiabática de control

A finales de los años 1980, Bergmann y colaboradores demostraron un eficiente método adiabático para transferir población entre estados cuánticos discretos en átomos y moléculas, que se conoce como STIRAP, del acrónimo inglés *Stimulated Raman Adiabatic Passage* [81,82]. En esta aproximación dos pulsos láser, típicamente de nanosegundos, temporalmente retrasados, son aplicados a un sistema de tres estados como el que podemos ver en la Figura 1.14.

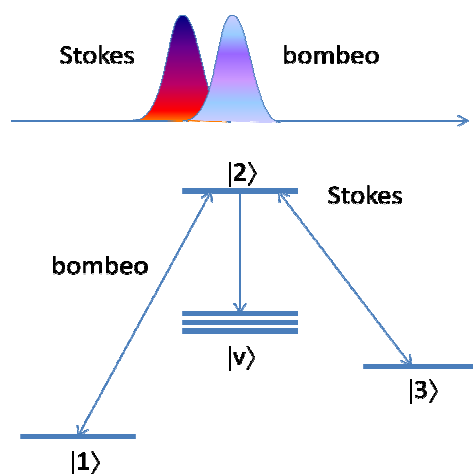


Figura 1.14: Esquema STIRAP basado en dos pulsos láser de nanosegundos temporalmente retrasados para producir transferencia del 100% de la población desde el estado inicial $|1\rangle$ al estado final $|3\rangle$, acoplados a través del estado intermedio $|2\rangle$, que permanece prácticamente despopulado durante todo el proceso para evitar pérdidas disipativas a los estados $|v\rangle$.

Con esta estrategia se consigue producir la transferencia de población casi al 100% entre los dos estados de menor energía ($|1\rangle$ y $|3\rangle$) a través del estado intermedio ($|2\rangle$), cuya población puede demostrarse que permanece nula durante el proceso, evitando así posibles

pérdidas disipativas de población a través de estados $|v\rangle$ por decaimiento radiativo. Es interesante destacar que la secuencia de pulsos empleada en STIRAP es contraria a la intuición, ya que el pulso Stokes, que acopla el estado intermedio y final, precede al pulso láser de bombeo, que acopla el estado inicial con el intermedio. Los campos eléctricos asociados son de suficiente intensidad como para generar muchos ciclos de oscilaciones Rabi.

Pueden encontrarse revisiones detalladas sobre STIRAP y otras técnicas adiabáticas de transferencia de población en las referencias [83,84]. Aunque la eficiencia del método STIRAP es muy alta bajo condiciones apropiadas, es aplicable únicamente a átomos o moléculas pequeñas (diatómicas o triatómicas), ya que en moléculas de mayor tamaño, la elevada densidad de estados dificulta la transferencia adiabática.

d) Control por interferometría de paquetes de ondas

Otra aproximación para el control de la transferencia de población entre estados enlazantes emplea la interferencia Ramsey de paquetes de ondas en estados excitados [85,86]. En este método, denominado WPI (del acrónimo inglés *Wave-Packet Interferometry*), dos pulsos láser temporalmente retrasados excitan un átomo o molécula generando dos paquetes de ondas en el estado excitado. La interferencia cuántica entre los dos paquetes coherentes puede ser controlada variando el tiempo de retraso entre los pulsos láser. Para controlar la transferencia de población, interferencias constructivas o destructivas entre dichos paquetes excitados dan lugar a mayor o menor población en el estado excitado, respectivamente. El mismo mecanismo de control es también aplicable a otros problemas como el control de la función de onda radial en átomos o el control del alineamiento molecular. El método WPI ha sido demostrado con paquetes de ondas en estados de Rydberg en átomos [87], y paquetes de ondas vibracionales [88,89], y rotacionales [90] en moléculas. En este tipo de esquemas se puede lograr una mayor eficiencia en la manipulación de las interferencias cuánticas trabajando con pulsos temporalmente moldeados en lugar de con pulsos limitados por transformada de Fourier.

Más recientemente, se han ideado otras metodologías de control que hacen uso de las características espectrales de los pulsos láser de femtosegundos. Por ejemplo, se ha investigado el uso de pulsos láser ultracortos con frecuencias variables con el tiempo, como se detalla a continuación.

e) Control mediante el uso de pulsos láser ultracortos *con trino*

El parámetro de control en este caso es el *trino* lineal del pulso láser, del inglés *linear chirp*, que corresponde a un aumento o disminución de la frecuencia instantánea en función del tiempo dentro de la envolvente del pulso. Los pulsos con *trino* han sido utilizados con éxito para el control de varios procesos atómicos y moleculares, incluyendo el control de paquetes de ondas vibracionales [91,92,93], control de la transferencia de población entre estados atómicos [94,95] y entre niveles de energía vibracional [96], control de excitaciones electrónicas en moléculas [97,98], control selectivo de excitación en modos vibracionales en espectroscopía CARS [99], control del espectro fotoelectrónico [100] y control de transiciones a través de estados altamente excitados en procesos de ionización atómica por aplicación de

1.4 ESTRATEGIAS DE CONTROL DE REACCIONES QUÍMICAS CON LÁSER

campos láser intensos [101]. Se ha observado asimismo que cuando las bandas de absorción y emisión de una molécula se encuentran fuertemente solapadas espectralmente, pulsos con *trino* negativo y positivo excitan modos vibracionales predominantemente en el estado electrónico fundamental y en estados electrónicos excitados, respectivamente [102]. Los pulsos con *trino* pueden ser también utilizados para el control de la localización de paquetes de onda vibracionales en estados electrónicos excitados de moléculas diatómicas, donde el *trino* negativo o positivo incrementa o disminuye la localización, respectivamente [103,92]. Basándonos en este efecto, pulsos de bombeo con *trino* negativo se pueden emplear para mejorar la selectividad en procesos de control bombeo-retorno de reacciones de fotodisociación [104].

Debido a su eficacia en diversas aplicaciones, los pulsos láser con *trino* han sido ampliamente utilizados en el control cuántico. Sin embargo, a finales de la década de 1990, se percibió que pulsos láser con formas espectrotemporales más sofisticadas que el sencillo *trino* lineal proporcionarían una herramienta mucho más potente y flexible para el control de los fenómenos cuánticos en sistemas físicos y químicos complejos.

f) Control óptimo adaptativo

Una característica común de los cinco métodos anteriormente descritos es que en todos ellos sólo se modifica una única variable de control del campo de radiación coherente que incide sobre el sistema molecular, ya sea la diferencia de fase entre dos campos láser, como en el método de control en el dominio de las frecuencias, o el tiempo de retraso entre dos pulsos láser, como en el control *pump-dump*, STIRAP y WPI. En el caso de que nos enfrentemos a problemas de control sencillos, por ejemplo con moléculas pequeñas, típicamente diatómicas, los esquemas de control de un parámetro pueden resultar suficientes. Sin embargo, estos esquemas dejan de ser efectivos cuando el hamiltoniano molecular y el inducido por el campo de luz no se conocen en detalle, como ocurre en la mayoría de los sistemas moleculares complejos, caracterizados por superficies de energía potencial multidimensionales. Con el fin de abordar estos sistemas complejos se aplica la Teoría de Control Óptimo [56,57] al problema de control coherente, dando lugar a esquemas de control de múltiples parámetros, como el Control Óptimo Adaptativo.

Desde una perspectiva simplificada, el proceso de control óptimo consistiría en generar un paquete de ondas molecular que, sujeto a la radiación incidente, evolucionara en un conjunto de estados excitados hasta producir, por ejemplo, una distribución deseada de fotoproductos. Para conseguir este objetivo en la práctica se requiere producir pulsos láser moldeados variando varios parámetros de control en la escala de los femtosegundos mediante la tecnología de moldeo de pulsos láser [105,106]. El número de parámetros de control que tendrían que probarse para sistemas moleculares, especialmente si no se conocen bien sus superficies de energía potencial, sería tan grande que hace inviable la realización del experimento en un tiempo de laboratorio práctico. Para resolver este problema, Judson y Rabitz [107] sugirieron utilizar un bucle de optimización iterativo basado en la generación inicial de un número elevado de pulsos moldeados (elegidos de manera arbitraria o bajo el criterio del experimentador) que interaccionarán con el sistema molecular objeto de estudio. Bajo la acción de dichos pulsos se generan una serie de fotoproductos (deseados o no) que son

evaluados en búsqueda de los mejores pulsos iniciales empleados para generar los productos de reacción buscados. A partir de ellos, un algoritmo genético (evolutivo) genera una nueva serie de pulsos moldeados, en principio más adaptados a la consecución del objetivo deseado. De esta forma, después de varios ciclos se obtiene un pulso óptimo que da lugar a los productos químicos perseguidos por el experimentador. La limitación que existe en este método de control de múltiples parámetros es la banda de frecuencias del pulso, así como el rango de intensidades accesible.

En la Figura 1.15 pueden verse las diferentes etapas involucradas en el proceso. En la parte superior podemos observar un moldeador de pulsos láser de femtosegundos. Consiste en un compresor de dispersión nula que dispersa y recolima el espectro del láser de femtosegundos, en el que se inserta un dispositivo de cristal líquido (SLM, del inglés, *Spatial Light Modulator*) constituido por un número determinado de píxeles a cada uno de los cuales se aplica un voltaje de manera independiente. De esta forma se produce una modulación de la fase de cada componente espectral del pulso láser de manera individual. En los últimos años se han desarrollado además moduladores SLM con dos máscaras, que permiten controlar de manera independiente la amplitud y la fase espectral de las diferentes longitudes de onda que constituyen el pulso. Los pulsos moldeados son enfocados en un haz molecular en la zona de interacción con un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (parte inferior derecha); el análisis cuantitativo de la distribución de fotoproductos (detectados en el ejemplo como iones) se utiliza como retroalimentación del algoritmo de optimización genético (parte inferior izquierda), que mejora en un proceso iterativo los voltajes aplicados al moldeador de pulsos láser hasta obtener el pulso óptimo que conduce al objetivo (producto) deseado.

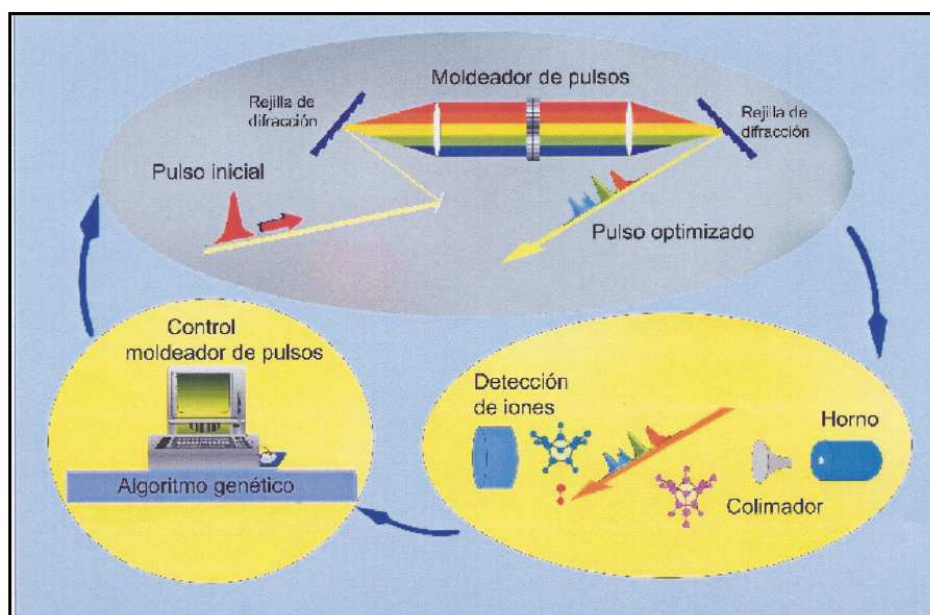


Figura 1.15: Esquema de control óptico adaptativo. Tomada de la referencia [108].

Aunque las aplicaciones del moldeo de pulsos son numerosas y abarcan diversos campos dentro de la Física y la Química modernas, nos centraremos en citar alguno de los primeros ejemplos en los que se ha conseguido ejercer un control significativo en el ámbito de la dinámica de reacciones químicas.

1.5 PRESENTACIÓN DEL TRABAJO

A finales de la década de los 1990, Gerber *et al.* [109] utilizaron el control óptimo adaptativo para controlar la formación de determinados productos de reacción procedentes de la fotodisociación de moléculas organometálicas en fase gaseosa. Concretamente, utilizando diferentes pulsos moldeados, lograron obtener un contraste 5:1 o 1:1 en la formación de CpFe(CO)Cl^+ o FeCl^+ generados a partir de la disociación de dicarbonilocloruro (η^5 -ciclopentadienilo) de hierro ($\text{CpFe(CO)}_2\text{Cl}$). Los mismos autores llevaron a cabo los primeros experimentos de control en disolución acuosa, seleccionando un colorante en una mezcla de colorantes en disolución con espectros de absorción coincidentes (fenilcarbonilo y fenilo) [110]. Consiguieron inducir la inversión de población selectivamente en uno de los dos colorantes, controlando de esta manera el cociente entre el rendimiento de emisión de ambos. En otro ejemplo reciente, nuestro grupo demostró control sobre los canales de fotoionización multifotónica de la molécula de CH_3I empleando un modulador de pulsos en la región visible del espectro [111].

g) Efecto Stark Dinámico

Una posibilidad alternativa para el control de reacciones químicas ofrecida por los láseres de femtosegundos es el control en régimen de campo fuerte, basado en la modificación dinámica del hamiltoniano molecular durante la evolución de un sistema. Los láseres ultracortos alcanzan fácilmente campos eléctricos asociados a la radiación láser del mismo orden que los campos eléctricos asociados al sistema molecular, de tal forma que la presencia del pulso láser puede distorsionar las superficies de energía potencial durante el transcurso de una reacción fotoquímica. Sussman *et al.* [17] fueron los primeros que lograron modificar la relación entre dos canales diferentes de fotodisociación de una molécula, en su caso IBr , fenómeno que denominaron control por efecto Stark dinámico (DCS del inglés, *Dynamic Stark Control*). Este es el método de control que se aplicará en los experimentos detallados en la Sección 4.3, en la que será descrito en detalle.

1.5 Presentación del trabajo

En este trabajo se ha abordado el estudio de procesos de fotodisociación molecular inducida por láser y de los cambios que sufre este proceso, por un lado, al cambiar las propiedades estructurales de la molécula y, por otro, al incluir la presencia de campos láser intensos adicionales. También se han estudiado procesos de ruptura molecular en múltiples fragmentos iónicos, o explosión coulombiana. Las moléculas elegidas para el estudio han sido el yoduro de metilo (CH_3I) y algunos de sus derivados alquílicos, RI ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ y $t\text{-C}_4\text{H}_9$).

La memoria está estructurada de aquí en adelante de la siguiente manera:

Capítulo 2, *Sistema experimental*. En este capítulo se describen los dispositivos empleados en la realización de los experimentos de este trabajo de Tesis Doctoral: el sistema láser de pulsos ultracortos (femtosegundos) y sus extensiones, y la máquina de haces moleculares con el sistema de detección de imágenes de iones y fotoelectrones mediante

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

cartografía de velocidades. Por último, se describen los sistemas de sincronización y adquisición de los experimentos.

Capítulo 3, *Metodología experimental*. En este capítulo se describen los detalles de la realización de cada uno de los experimentos que constituyen el trabajo de Tesis Doctoral. Los aspectos descritos son los montajes ópticos, las condiciones de expansión de los haces moleculares, la determinación de las intensidades de los haces láser en la región de interacción y el procedimiento de calibrado del cartógrafo de imágenes de iones y fotoelectrones.

Capítulo 4, *Resultados*: El capítulo se estructura en tres secciones. En todas ellas se describen experimentos en los que se aplica la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones o fotoelectrones a procesos de interacción de la molécula objeto de estudio con radiación láser de una o varias longitudes de onda. En la primera de las secciones se presentan experimentos de explosión coulombiana inducida en la molécula de CH_3I por la irradiación de un solo pulso láser centrado a 804 nm. En la segunda de las secciones, se presentan experimentos bombeo-sonda en los que se ha estudiado la fotodisociación resuelta en tiempo de una serie de yoduros de alquilo, RI , que comparten la misma coordenada de reacción (ruptura del enlace C-I) pero que presentan variaciones estructurales en la cadena alquílica del radical, R. Para finalizar, en la tercera de las secciones se estudian diferentes estrategias para controlar la dinámica de predissociación electrónica del CH_3I en el nivel vibracional fundamental del estado Rydberg que conforma la segunda banda de absorción, denominada banda B.

Capítulo 5, *Conclusiones generales*. En este Capítulo se presentan las conclusiones más importantes de este trabajo.

CAPÍTULO 2:

SISTEMA EXPERIMENTAL

El sistema experimental empleado en este trabajo consta de dos partes: una máquina de haces moleculares con cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones y un sistema láser de femtosegundos. La primera parte de este capítulo (2.1) se dedicará a la descripción del sistema láser y la segunda (2.2), a la de la máquina de haces moleculares. Al final del capítulo se presenta una última Sección (2.3) que describe los sistemas de sincronización y adquisición de datos.

2.1 Sistema láser de femtosegundos

El sistema láser de femtosegundos, de la firma *Spectra Physics*, consta de un oscilador de pulsos láser de femtosegundos y de un amplificador regenerativo. El oscilador láser de femtosegundos de Ti:zafiro¹ con anclado de modos es bombeado por radiación láser cw de 532 nm y de hasta 5 W de potencia procedente de un láser de estado sólido Nd:YVO₄ bombeado a su vez por diodos².

La salida del oscilador, centrada a 804 nm, anchura espectral de ~40 nm y con 25 fs de anchura temporal de pulso a media altura, 5 nJ/pulso, 80 MHz de frecuencia de repetición y potencia promedio de salida en torno a 450-500 mW, es amplificada por un amplificador regenerativo CPA (del inglés, *Chirped Pulse Amplification*; sistema de amplificación de pulsos con *trino*) de Ti:Zafiro que se bombea con un láser pulsado de Nd:YLF bombeado a su vez por diodos³.

La salida final del amplificador regenerativo⁴ está constituida por un tren de pulsos láser de unos 35 fs de anchura temporal a 1 kHz de frecuencia de repetición, centrados en 804 nm, con una anchura espectral de ~27 nm y con 3.5 mJ de energía por pulso. El tamaño del haz láser de salida es de ~6 mm de diámetro. Para controlar la fase espectral del pulso láser, se ha introducido un generador acusto-óptico *Dazzler*, de la firma *Fastlite* [112], en el amplificador.

Para la realización del presente trabajo de investigación, se ha ajustado la anchura espectral de los pulsos láser que salen del oscilador, con el objetivo de obtener del amplificador pulsos láser de duración temporal de unos 50 fs. Así mismo, se dispone de un autocorrelador de segundo armónico de disparo único⁵ para caracterizar la anchura temporal de los pulsos láser de femtosegundos en la zona en torno a ~800 nm y de un dispositivo FROG Scan de la firma Mesaphotonics [113] que permite caracterizar los pulsos cortos de longitudes de onda comprendidas entre 450 y 1000 nm. Además, se ha desarrollado durante este trabajo un sistema de tipo *DazScope*, similar al de la firma *Fastlite* [112] para la caracterización temporal y espectral de los pulsos.

¹ *Tsunami*

² *Millennia Vs J*

³ *Empower*

⁴ *Spitfire*

⁵ *Positive Light SSA*

2.1 SISTEMA LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

El sistema láser está dotado además de módulos de generación de segundo, tercer y cuarto armónicos (402 nm, 268 nm y 201 nm, respectivamente) y de un amplificador óptico paramétrico (OPA)⁶, del cual se puede obtener radiación láser sintonizable entre 300 nm y 3 μ m con energías por pulso variables según la región espectral.

La Figura 2.1 muestra un esquema general del sistema láser, que se encuentra instalado en los laboratorios del Centro de Láseres Ultrarrápidos (CLUR) de la Universidad Complutense de Madrid.

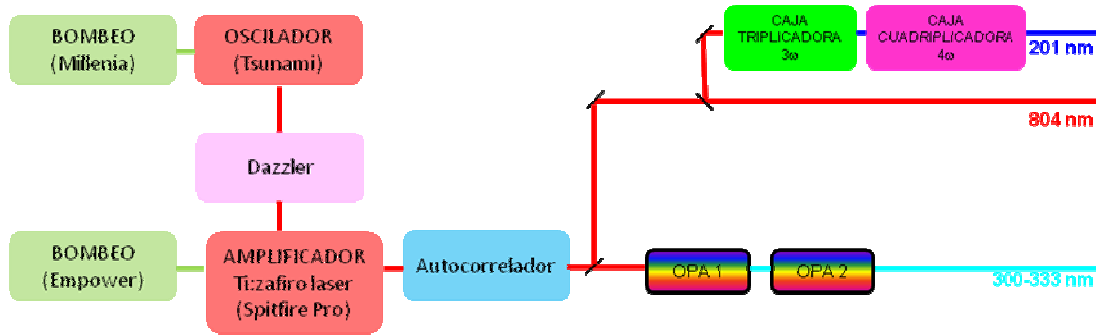


Figura 2.1: Esquema del sistema láser de femtosegundos representado por los diferentes módulos que lo componen. Millennia: láser continuo de bombeo del oscilador láser de femtosegundos; Tsunami: oscilador láser de femtosegundos; Empower: láser pulsado de bombeo del amplificador regenerativo. Spitfire: amplificador regenerativo; OPA: amplificador óptico paramétrico. El módulo de diagnóstico (Autocorrelador) permite la caracterización temporal de los pulsos de salida del amplificador regenerativo. Caja triplicadora/cuadriplicadora corresponde a los módulos de generación de segundo y tercer armónicos, Dazzler: generador acusto-óptico.

En la Tabla 2.1 se recogen las principales características de los pulsos láser empleados durante este trabajo.

Tabla 2.1: Características de los pulsos láser procedentes del oscilador Tsunami, del amplificador Spitfire Pro, del OPA y de los generadores de segundo (SHG), tercer (THG) y cuarto (FHG) armónicos. Los valores de Δt_{FTL} (FWHM; anchura a mitad de altura) corresponden a las duraciones de los pulsos si fuesen limitados por transformada de Fourier y forma gaussiana. Los valores de Δt_{real} (FWHM; anchura a mitad de altura) corresponden a las duraciones de los pulsos medidos a la entrada de la cámara de la máquina de haces moleculares. La discrepancia se debe a la dispersión que experimentan los pulsos láser al atravesar diferentes componentes ópticos (telescopios, atenuadores, divisores de haz, lámina de $\lambda/2$, etc.).

λ (nm)	Dispositivo	Energía (μ J/pulso)	Frecuencia de repetición (kHz)	$\Delta\lambda$ (nm)	Δt_{FTL} (fs)	Δt_{real} (fs)
804	Oscilador	5×10^{-3}	75.94×10^3	39	23	-
804	Amplificador regenerativo	3.6×10^3	1	22	43	50
333.5	OPA	5	1	2.5	65	70
304.5	OPA	3	1	1.9	70	70
268	THG	120	1	1.6	66	150
201.2	FHG	5	1	0.3	195	400

⁶ OPA-800CF

A continuación, vamos a describir brevemente cada uno de los componentes del sistema láser de femtosegundos.

2.1.1 Oscilador láser de femtosegundos de Ti:zafiro

El oscilador de pulsos láser de femtosegundos consta de dos módulos: el oscilador propiamente dicho y el láser de bombeo. El láser de bombeo es un láser continuo de estado sólido de Nd:YVO₄ bombeado por diodos. Emite radiación visible a 532 nm con una potencia típica de funcionamiento de 4.23 W. El oscilador láser de femtosegundos *Tsunami* aparece representado esquemáticamente en la Figura 2.2.

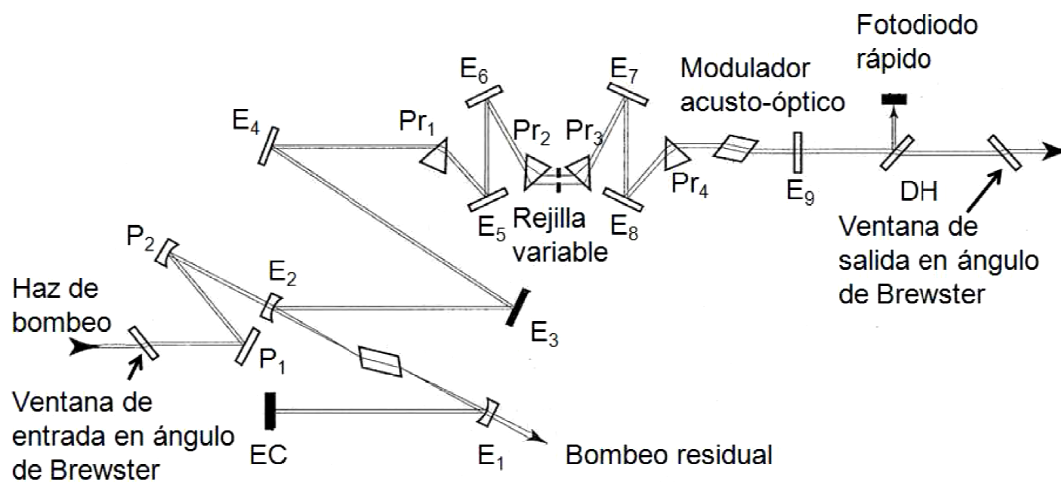


Figura 2.2: Esquema de los componentes que constituyen el oscilador láser de femtosegundos de Ti:zafiro *Tsunami* tomado del manual de usuario. P, polarizadores; E, espejos; EC, espejo con "chirp"; Pr, prismas y DH, divisor de haz. El espejo de salida es E₉.

Se trata de un láser de estado sólido en el que el medio activo es un cristal de zafiro (Al₂O₃) impurificado con iones Ti³⁺ en una cantidad de alrededor de 0.1%, responsable de la emisión láser (láser de Ti:zafiro). Los láseres de Ti:zafiro pertenecen al tipo de láseres conocidos como láseres vibrónicos [114]. El espectro de absorción electrónico del ión Ti³⁺ en el zafiro se caracteriza por una banda ancha centrada alrededor de 500 nm que surge de las transiciones vibracionales permitidas *d-d* del ión Ti³⁺ en un ambiente octaédrico provisto por átomos de oxígeno de la red cristalina huésped. La emisión láser se produce a partir de un elevado número de estados vibrónicos del medio que se encuentran estrechamente espaciados en energía. Por consiguiente, el espectro de emisión del Ti³⁺ en el zafiro también es ancho y la ganancia en el medio activo se produce en un amplio intervalo de longitudes de onda [115].

El láser de Ti:zafiro, desde que fuera introducido en 1986 [116], ha sido el láser más empleado para la generación de pulsos cortos en la escala de los femtosegundos gracias a las propiedades excepcionales del medio activo, el Ti:zafiro:

2.1 SISTEMA LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

1. Los cristales de zafiro poseen una alta conductividad térmica, evitando efectos térmicos incluso para intensidades o potencias de láser altas.
2. Debido a las características de absorción (banda de absorción centrada en torno a 500 nm), el medio activo es ideal para ser bombeado ópticamente por láseres de Argón, Nd:YAG, Nd:YLF, Nd:YVO₄ doblados en frecuencia y láseres de estado sólido bombeados por diodos de nueva generación.
3. El gran ancho de banda de la ganancia de los iones Ti³⁺ en la matriz de zafiro permite la generación de pulsos de femtosegundos, así como una amplia sintonía en longitud de onda. El espectro típico se extiende desde 650 nm hasta 1100 nm. El rango de sintonía específico de cada equipo láser de Ti:zafiro depende de los conjuntos de ópticas utilizados.

La producción de los pulsos láser de femtosegundos en el oscilador se consigue mediante el **anclado de modos** en la cavidad [117]. En un láser continuo, los diferentes modos longitudinales de la cavidad oscilan de manera independiente sin relación de fase entre ellos. Así, la salida de un láser continuo está constituida por modos con fases aleatorias. En un láser con anclado de modos, en cambio, los distintos modos tienen una relación de fase fija entre ellos, de modo que interfieren de manera constructiva en un punto de la cavidad y destructiva en el resto, generándose así un único pulso láser en la misma.

La salida del láser está constituida por un tren de pulsos con una separación temporal $\tau = 2L/c$, siendo τ el tiempo que emplea la luz, con velocidad c , en ir y volver en la cavidad de longitud L . Para el oscilador de pulsos láser de femtosegundos *Tsunami*, este tiempo es de 13.2 ns, con una frecuencia de repetición de los pulsos de 75.94 MHz. Este tiempo se relaciona con la frecuencia de espaciado entre los modos del láser según $\Delta\nu = 1/\tau$. Para N modos anclados, el ancho de banda de anclaje será $N\Delta\nu$. El número de modos anclados determina la duración de los pulsos, de modo que cuanto mayor sea el ancho de banda del láser, menor es la duración del pulso. Debido al gran ancho de banda del cristal de Ti:zafiro, se pueden conseguir duraciones de pulso extraordinariamente cortas en el rango de los femtosegundos.

El anclado de modos empleado en el oscilador de pulsos láser de femtosegundos *Tsunami* (Figura 2.2) se realiza por medio de un método regenerativo. Al igual que en métodos activos de anclado de modos, se emplea un modulador acusto-óptico situado en la cavidad láser, que consta de un material de muy buena calidad óptica, como el cuarzo, con dos superficies perfectamente pulimentadas paralelas a la dirección de propagación de la luz. Sujeto a una de estas superficies se coloca un transductor piezoeléctrico, al que se le aplica una radiofrecuencia, obtenida directamente de la cavidad láser en lugar de proceder de una fuente externa de radiofrecuencias, como sucede en los métodos activos de anclado de modos, con el fin de generar una onda acústica en el modulador. Esto induce la generación de una red de índice de refracción dependiente del tiempo a lo largo de un eje perpendicular a la propagación de la luz. Cuando la luz interacciona con esta red, una porción es difractada y desplazada en frecuencia una cantidad idéntica a la frecuencia acústica. El modulador, por tanto, difracta la luz fuera de la cavidad únicamente cuando está presente la red acústica, funcionando así como una pérdida dependiente del tiempo y comunicando de esta manera la fase entre los modos longitudinales de la cavidad.

Además de las características intrínsecas del cristal de Ti:zafiro y la cavidad, la anchura temporal y espectral del pulso de salida del *Tsunami* vienen determinadas fundamentalmente por dos factores:

1. La fase espectral acumulada por el láser al pasar a través de distintos materiales. Este fenómeno está relacionado con el hecho de que los pulsos ultracortos están caracterizados por una gran anchura espectral. De manera general, el índice de refracción lineal de cualquier material, como por ejemplo el cristal Ti:zafiro, depende de la frecuencia. Esta diferencia de índices de refracción se traduce en una diferente velocidad de grupo entre las distintas frecuencias, produciendo una separación temporal entre ellas. En primera aproximación, se pueden considerar únicamente los dos primeros términos de la serie de Taylor, que se conocen como dispersión de velocidad de grupo (GVD, del inglés *Group Velocity Dispersion*) y dispersión de tercer orden (TOD, del inglés *Third Order Dispersion*). Se definen GVD y TOD positivas cuando las frecuencias más bajas (rojo) viajan más rápido que las altas (azul); se dice entonces que el pulso tiene un "trino" (*chirp*) positivo y el frente del pulso es entonces rojo. De manera inversa se definen GVD y TOD negativas, que corresponden con pulsos con trino negativo y donde el frente del pulso es ahora azul. La GVD conduce a un ensanchamiento temporal simétrico, mientras que la TOD es responsable de la asimetría del pulso, generando pre- y post-pulsos.
2. La automodulación de fase (SPM, del inglés *Self Phase Modulation*) [117]. El efecto SPM está relacionado con el índice de refracción no lineal del cristal Ti:zafiro que se pone de manifiesto a intensidades elevadas; a medida que el pulso se propaga a través del cristal, el extremo del pulso que va en cabeza experimenta un índice de refracción creciente, produciéndose un retraso en las oscilaciones individuales del campo eléctrico. Esto genera un desplazamiento hacia el rojo del frente del pulso y hacia el azul del final del pulso. Por tanto, la SPM produce un ensanchamiento del espectro del pulso, produciendo un trino positivo adicional.

Con el fin de conseguir pulsos lo más cortos posible (se les suele dar el nombre de pulsos "limitados por transformada de Fourier", o FTL, del inglés *Fourier-Transform Limited*), es necesario compensar el ensanchamiento del pulso debido a la GVD positiva, a la TOD y a la SPM. En el oscilador láser de femtosegundos *Tsunami* esto se consigue utilizando un conjunto de prismas, que proporcionan una GVD negativa lineal para un ancho de banda grande. Estos prismas tienen un ajuste micrométrico accesible desde el exterior del láser, lo que permite ajustar el control de la GVD. En el exterior del láser existe también un control micrométrico de una rendija móvil situada entre dos de estos prismas que permite seleccionar la longitud de onda central del pulso de salida. La TOD se compensa mediante un espejo con *chirp* (indicado como EC en la Figura 2.2), esto es, un espejo diseñado para reflejar las diferentes longitudes de onda en distintos planos. De esta manera, unas longitudes de onda recorren más camino óptico que otras, compensando así la TOD.

Los pulsos de salida del *Tsunami* están centrados en torno a 800 nm, pudiendo ser sintonizables entre 750 nm y 850 nm, aproximadamente, con una anchura a mitad de altura ajustable entre 15 y 60 nm. La frecuencia de repetición es de 75.94 MHz, y la potencia

2.1 SISTEMA LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

promedio de salida es superior a 450 mW (≈ 5 nJ/pulso). La Figura 2.3 muestra un espectro de salida del láser *Tsunami* recogido por un espectrómetro de fibra óptica SM240 de la marca CVI. Como puede verse, el espectro está centrado a ≈ 800 nm (804 nm), con una anchura a mitad de altura (FWHM) de unos 39 nm, lo que corresponde a una anchura temporal de ≈ 23 fs si el pulso fuera FTL.

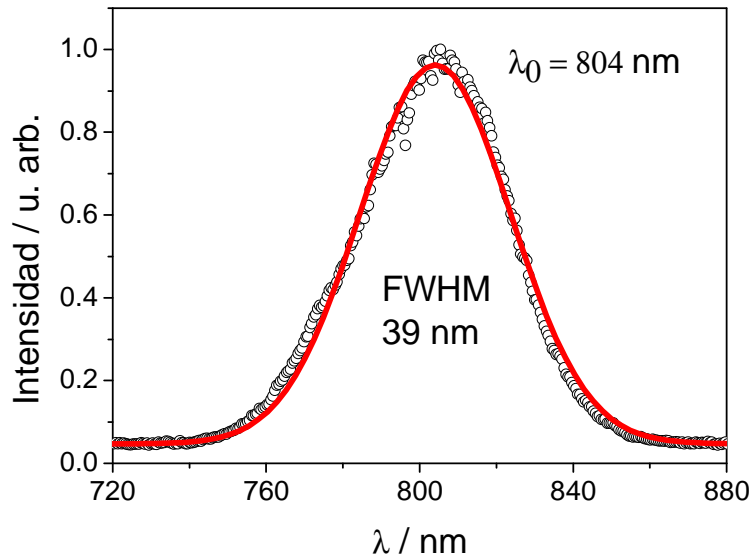


Figura 2.3: Espectro de salida del láser *Tsunami* tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica. Los círculos son los datos experimentales y la curva sólida el ajuste a una gaussiana. El espectro está centrado a ≈ 804 nm y tiene una FWHM de ≈ 39 nm, lo que equivale a ≈ 23 fs para pulsos FTL.

Se ha empleado un dispositivo FROG Scan (del inglés, *Frequency Resolved Optical Gating*) de la firma Mesaphotonics [113] para caracterizar los pulsos láser procedentes del oscilador *Tsunami*. La variante empleada en nuestro laboratorio es la conocida como SHG-FROG (del inglés, *Second Harmonic Generation Frequency-Resolved Optical Gating*) en la que el pulso láser a caracterizar se divide en dos haces idénticos que luego se recombinan en un cristal doblador de frecuencia BBO. La señal de segundo armónico obtenida se resuelve espectralmente en un espectrómetro y se graba en función del tiempo de retraso entre los dos pulsos láser, un parámetro controlado por medio de una línea de retardo motorizada. Se obtiene así un mapa 2D de intensidad de señal SHG en función del tiempo de retraso y de la frecuencia, que se conoce como espectrograma o traza FROG, y que se muestra en la Figura 2.4a para el pulso láser procedente del oscilador. Las Figuras 2.4b y c muestran las características espectrales y temporales de dicho pulso.

Como puede verse, el pulso no está en condición FTL: está caracterizado por una importante fase cuadrática y tiene una anchura a mitad de altura de ≈ 150 fs.

Esta es la configuración suministrada por el fabricante *Spectra Physics* para el oscilador, que no repercute negativamente en los pulsos láser amplificados (apartado 2.1.2), puesto que la mayor parte de la fase espectral se puede compensar con el compresor del amplificador. En nuestro caso, se compensa totalmente la fase espectral de los pulsos del

oscilador con el dispositivo *Dazzler*, que se presentará en el apartado 2.1.2, para obtener los mejores pulsos FTL a la salida del amplificador.

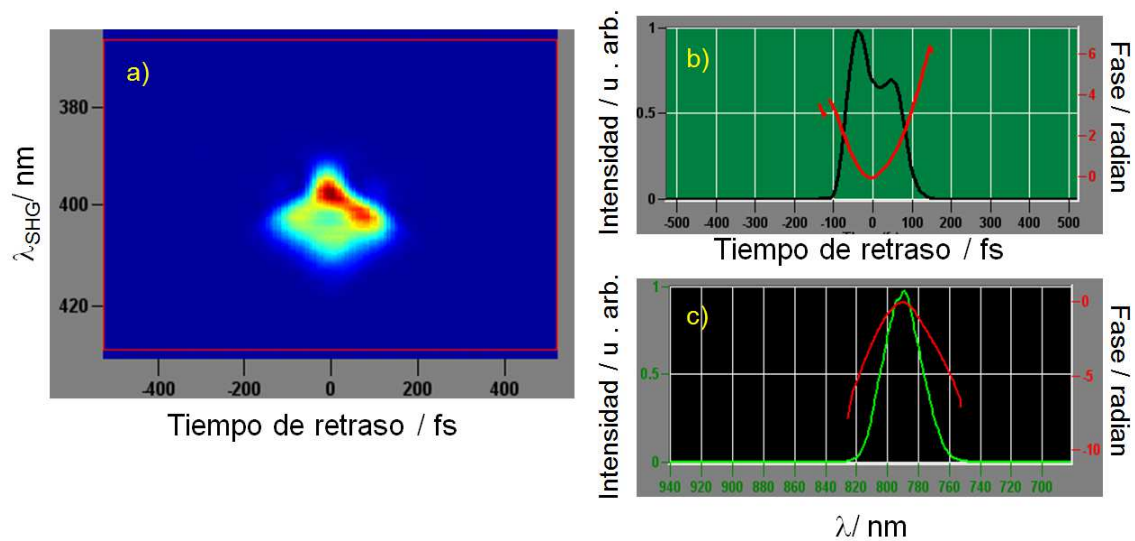


Figura 2.4: Caracterización del pulso láser procedente del oscilador *Tsunami* utilizando el dispositivo *FROG Scan*. (a) Mapa de intensidad de señal de segundo armónico en función de la longitud de onda y del tiempo de retraso. (b) Características temporales del pulso láser. (c) Características espectrales del pulso láser.

2.1.2 Amplificador láser de femtosegundos de Ti:zafiro

El amplificador consta de dos módulos: el amplificador regenerativo propiamente dicho (*Spitfire Pro*) y su láser de bombeo (*Empower*).

El láser *Empower* es un láser pulsado de estado sólido con conmutación de ganancia (*Q-switch*) cuyo medio activo es un cristal de Nd:YLF bombeado por diodos. Genera radiación láser con una potencia de ≈ 18 W, 527 nm, 1 kHz de frecuencia de repetición y ≈ 100 ns de anchura de pulso que es utilizada para bombear el amplificador regenerativo.

La principal dificultad que entraña la amplificación de pulsos láser de femtosegundos es el riesgo de daño que puedan sufrir los elementos ópticos y principalmente el cristal de Ti:zafiro, que actúa también como medio de ganancia en el amplificador. Los pulsos de femtosegundos poseen una potencia elevada, ya que concentran toda la energía en un tiempo muy corto. Este riesgo de daño se minimiza al utilizar la técnica de amplificación de pulsos con trino, CPA (del inglés, *Chirped Pulse Amplification* [1]). En la tecnología CPA un pulso de corta duración y baja intensidad es primero alargado temporalmente para su posterior amplificación. Una vez amplificado debe recomprimirse; es tras este último paso cuando se logran elevadas potencias pico.

En la Figura 2.5 puede observarse un esquema del proceso de funcionamiento de la técnica CPA.

Mediante la técnica CPA, se consigue amplificar la energía de los pulsos láser de femtosegundos procedentes del oscilador *Tsunami* hasta seis órdenes de magnitud,

2.1 SISTEMA LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

manteniéndose la duración a la salida de los pulsos obtenidos en el rango de las decenas de femtosegundos.

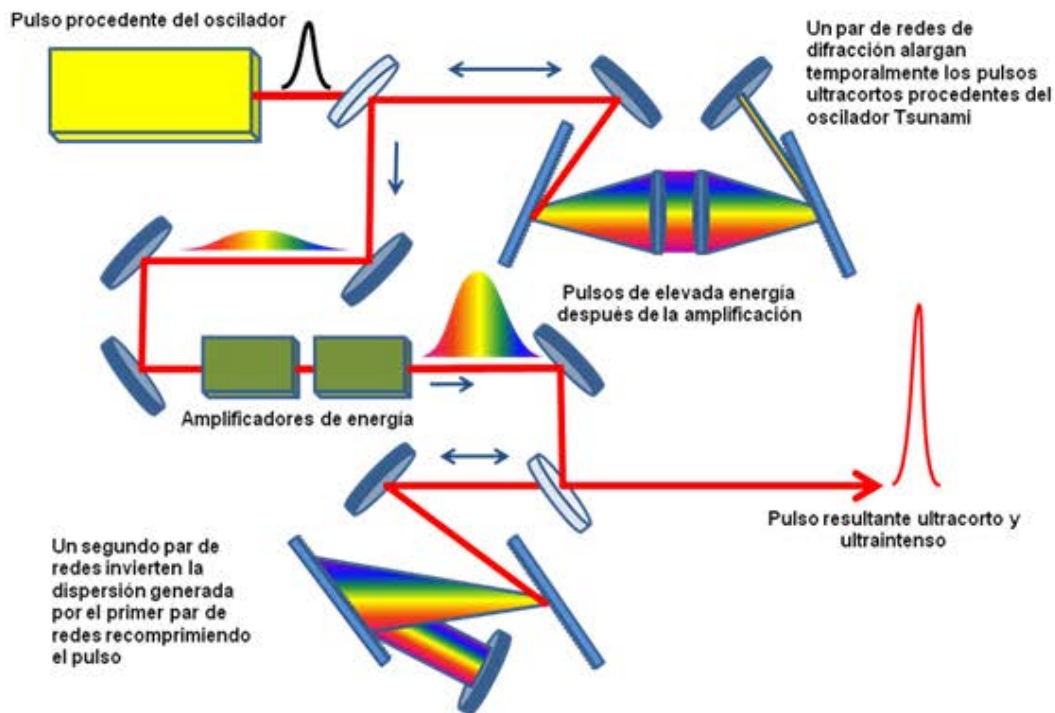


Figura 2.5: Esquema del proceso de funcionamiento de la técnica CPA. Un pulso de corta duración y baja intensidad es primero alargado temporalmente para su posterior amplificación. A la salida del amplificador, el pulso se recomprime manteniendo la duración inicial prácticamente intacta y una mayor intensidad.

El amplificador *Spitfire Pro* consta de tres partes, que son el estirador (en inglés, *stretcher*), el amplificador regenerativo (en inglés, *regenerative amplifier*) y el compresor (en inglés, *compressor*). A continuación se describirán los esquemas ópticos que se emplean en cada paso:

1. Alargamiento temporal de los pulsos ultracortos de baja potencia procedentes del oscilador *Tsunami*: La tecnología CPA se fundamenta en el hecho de que cuando un pulso láser de femtosegundos es difractado por una red de difracción, cada frecuencia del pulso lo hace con un ángulo diferente. Esta es la base para conseguir que unas frecuencias recorran más camino óptico que otras. El alargamiento temporal de un pulso se consigue mediante un estirador, que combina una serie de redes de difracción y espejos, en una configuración tal que los componentes de mayor frecuencia de la luz (azul) son enviados a través del estirador por un camino más largo que los componentes de menor frecuencia (rojo), alargando de este modo el pulso (véase la Figura 2.6). Esto reduce significativamente su intensidad o potencia de pico y disminuye la probabilidad de daño de los componente ópticos. El pulso tendrá entonces una dispersión de velocidad de grupo (GVD) positiva. En el *Spitfire Pro*, el pulso de baja energía y corta duración procedente del oscilador *Tsunami* se alarga hasta 10.000 veces, hasta aproximadamente 500 ps.

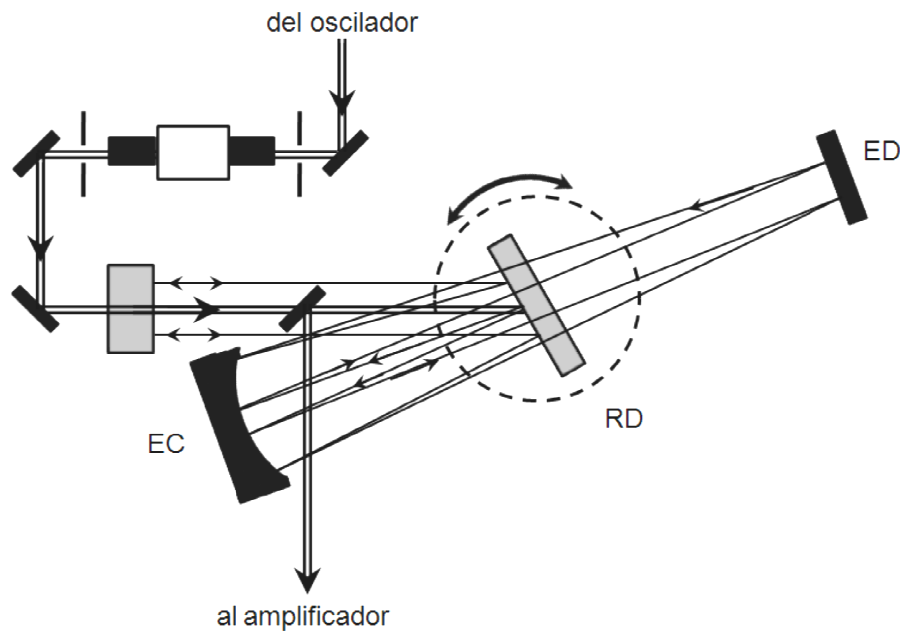


Figura 2.6: Esquema óptico empleado para producir el estiramiento temporal de los pulsos láser en el amplificador regenerativo Spitfire Pro. Esquema tomado del manual de usuario, donde EC es un espejo circular, ED, espejo dicróico y RD es la red de difracción montada sobre una plataforma giratoria como indica la flecha bidireccional.

2. La amplificación de los pulsos alargados se produce en una cavidad donde el medio activo es un cristal de Ti:zafiro cuyo bombeo es un láser de estado sólido Nd:YLF bombeado por diodos⁷, que emite pulsos a 1 kHz. La técnica de amplificación regenerativa permite al pulso pasar varias veces por el medio activo, aumentando significativamente la energía de los pulsos. La Figura 2.7 muestra un esquema del proceso de amplificación.

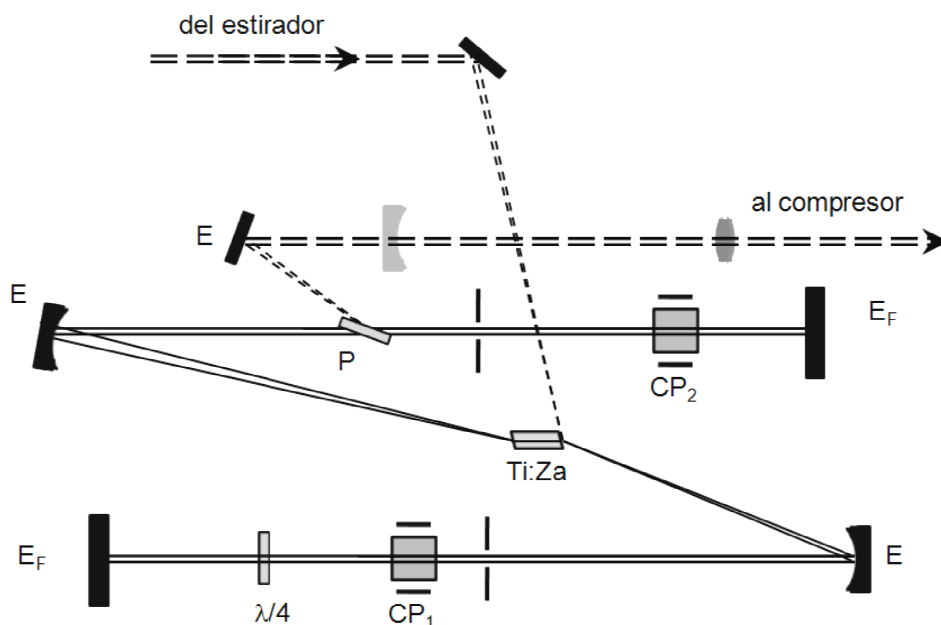


Figura 2.7: Esquema del amplificador regenerativo. Esquema tomado del manual de usuario, donde E son espejos; E_F, espejos finales de la cavidad; P, polarizador; Ti:Za, cristal de Ti:zafiro y CP son las células de Pockels.

⁷ Empower

2.1 SISTEMA LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

El pulso alargado entra en la cavidad resonante, en forma de Z, al ser reflejado por una de las caras del cristal de Ti:zafiro. En el interior de la cavidad se dispone de dos células de Pockels, CP1 y CP2, que son láminas retardadoras controladas por un alto voltaje. En ausencia de voltaje, las células de Pockels no tienen ningún efecto sobre el pulso láser. Cuando se les aplica un voltaje, las células de Pockels se comportan como láminas retardadoras $\lambda/4$. De esta manera, permiten controlar la entrada y la salida de los pulsos en la cavidad del amplificador a través del control de su polarización. Así, CP1 es la encargada de seleccionar uno de cada aproximadamente 76000 pulsos procedentes del oscilador para su posterior amplificación. Por su parte, CP2 se emplea para extraer el pulso de la cavidad una vez ha sido convenientemente amplificado. Las células de Pockels deben activarse de forma sincronizada respecto al tren de pulsos anclados en modos procedentes del oscilador, ya que errores de unos pocos nanosegundos pueden conducir a la salida de múltiples pulsos. Para evitar esto se sincroniza el encendido de las células de Pockels con la señal de radiofrecuencia (RF) generada por la electrónica del anclado de modos activo del oscilador láser de femtosegundos *Tsunami*. La fase de activación, es decir, el tiempo de activación de las células de Pockels con respecto al tren de pulsos, debe poder modificarse en un rango amplio, de 0 a 200 ns. Debido a que el pulso es extraído de la cavidad al activar CP2, esto sólo puede ocurrir cuando el pulso ha atravesado la cavidad las veces necesarias (≈ 20), esto es, tras ≈ 200 ns después de activar CP1.

3. Compresión de los pulsos amplificados: Finalmente, para la compresión del pulso, se encuentra el compresor, un dispositivo simétrico al estirador en el que las redes se sitúan de forma que las frecuencias más cortas recorran más camino que las largas (GVD negativa). Por tanto, el pulso que a la entrada del compresor está estirado temporalmente y con frecuencias temporalmente separadas, sale con una duración temporal mucho menor y frecuencias temporalmente solapadas, esto es, sin dispersión. El grado de compresión puede ser controlado desde el exterior mediante el movimiento longitudinal de un par de espejos del compresor que se encuentran situados sobre sendos motores con controladores exteriores al *Spitfire Pro*. De esta manera se pueden optimizar u obtener pulsos de la duración deseada. La Figura 2.8 muestra el diseño de la zona de compresión de los pulsos láser en el *Spitfire Pro*.

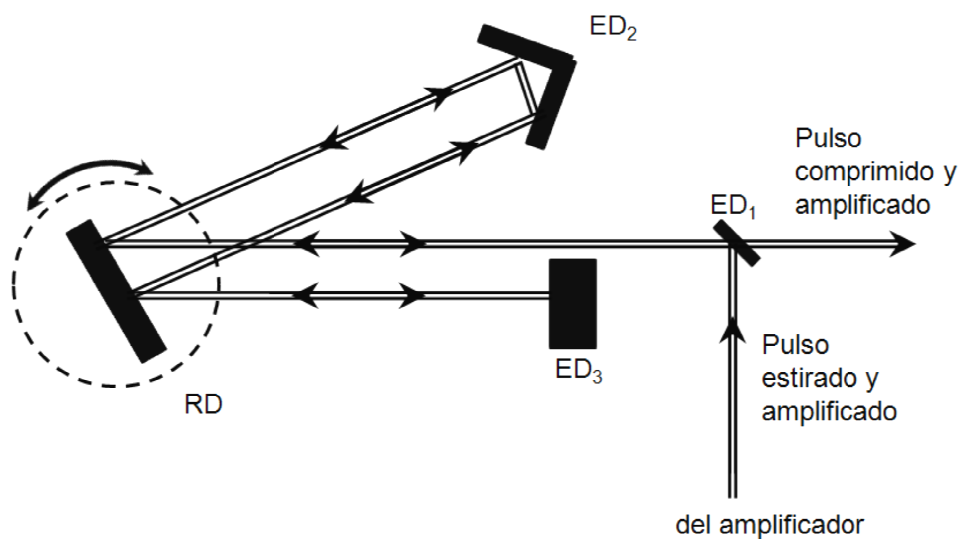


Figura 2.8: Esquema óptico empleado para producir la compresión temporal de los pulsos láser en el amplificador regenerativo *Spitfire Pro*. Esquema tomado del manual de usuario, siendo ED, espejos dicróicos y RD la red de difracción montada sobre una plataforma giratoria como indica la flecha bidireccional.

La Figura 2.9 es una fotografía del amplificador y muestra la disposición de los distintos elementos descritos anteriormente. Las características típicas de los pulsos de salida del amplificador regenerativo *Spitfire Pro* son 43 fs de anchura temporal centrados en torno a 804 nm y una anchura espectral FWHM de ≈ 22 nm, con 1 kHz de frecuencia de repetición y 3.6 mJ de energía por pulso. Los pulsos de salida finales del *Spitfire Pro* poseen polarización horizontal.

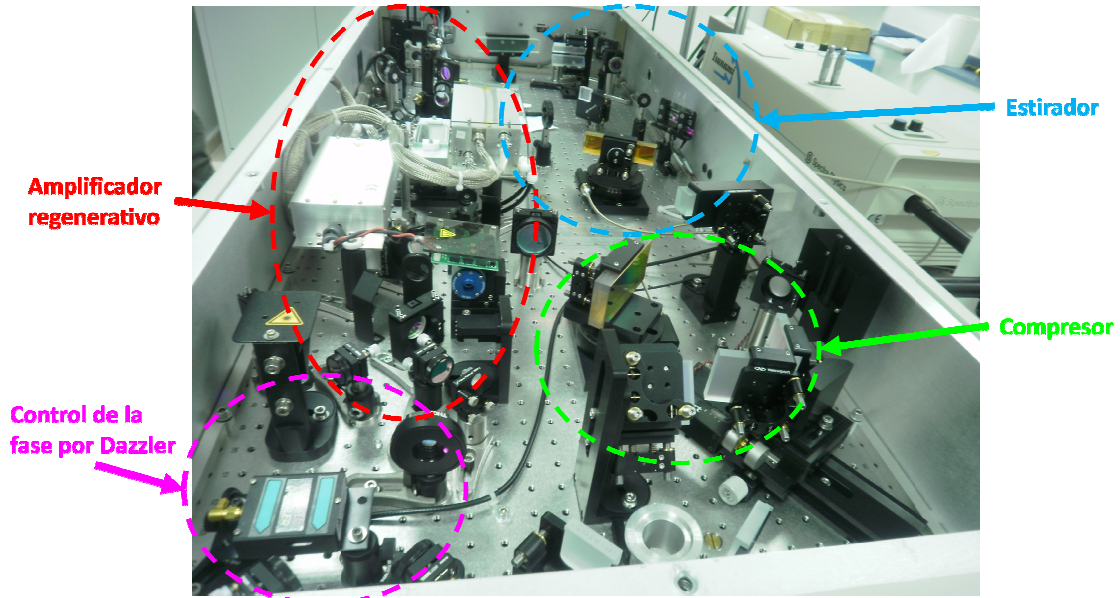


Figura 2.9: Fotografía del *Spitfire Pro* donde se pueden apreciar las tres partes componentes del sistema amplificador: estirador, amplificador regenerativo y compresor.

La Figura 2.10 muestra el espectro típico de un pulso de salida del *Spitfire Pro* registrado mediante un espectrómetro de fibra óptica (SM240) de la firma CVI.

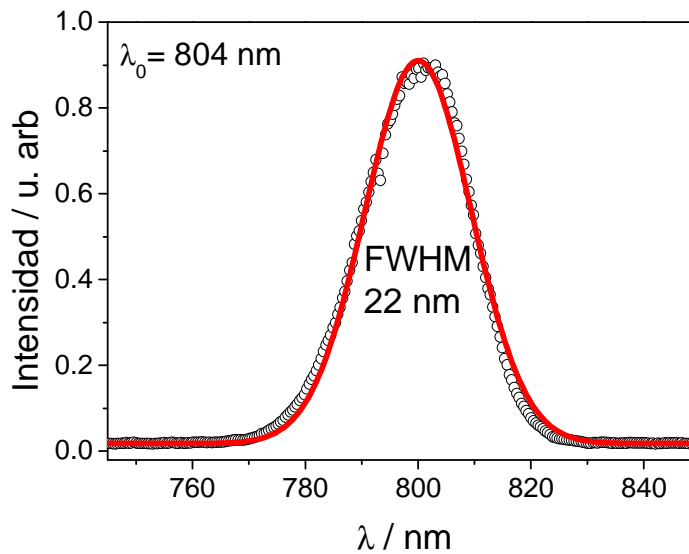


Figura 2.10: Espectro de salida del amplificador *Spitfire Pro* tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica. Los círculos son los datos experimentales y la línea continua corresponde al ajuste a una gaussiana. El espectro está centrado a ≈ 804 nm y tiene una FWHM de ≈ 22 nm, lo que equivale a ≈ 43 fs para pulsos FTL.

2.1 SISTEMA LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

En la Figura 2.9 se puede ver también el sistema *Dazzler* (HR-800 *Fastlite*), compuesto por un generador acusto-óptico acoplado a un cristal de TeO_2 , que se utiliza para corregir la fase de los pulsos procedentes del oscilador *Tsunami*. Sin este dispositivo, los pulsos generados en el amplificador pueden no ser FTL y presentar post- y pre-pulsos indeseables.

La Figura 2.11 muestra un esquema del principio de funcionamiento del generador acusto-óptico del *Dazzler*. El modulador acusto-óptico, también conocido como celda de Bragg, está constituido por un transductor piezoeléctrico unido al cristal del TeO_2 , que se caracteriza por su elevada birrefringencia. Un sintetizador de radiofrecuencias genera una señal eléctrica oscilante que impulsa al transductor a vibrar, lo que genera ondas acústicas en el material. Las ondas viajan a través del eje z del cristal, a una velocidad muy inferior a la velocidad de la luz, lo que las hace parecer inmóviles para el haz láser. Por tanto, el haz láser ve espacialmente una red de difracción que reproduce la forma temporal de la señal de radiofrecuencias.

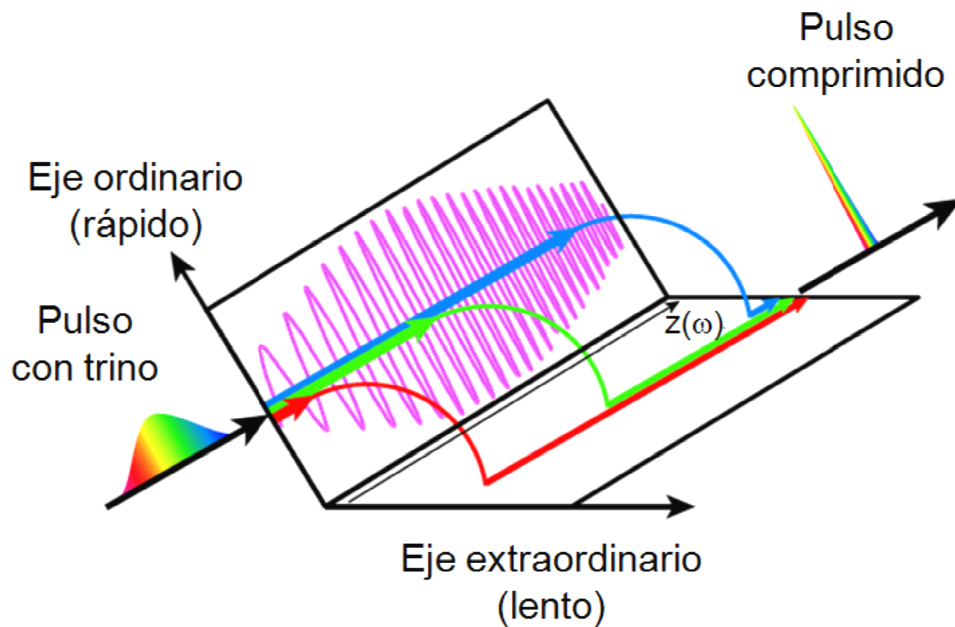


Figura 2.11: Esquema de principio del generador acusto-óptico del *Dazzler*. Adaptado de la Ref. [118].

En el dispositivo AOPDF (del inglés, *Acousto-Optic Programmable Dispersive Filter*), el pulso incidente de femtosegundos es inicialmente polarizado según el eje ordinario (rápido) del cristal birrefringente. Las diferentes componentes espectrales pueden ser difractadas sobre el eje extraordinario (lento) cuando se cumplen dos condiciones: acuerdo de fase (en inglés, *phase matching*)

$$\vec{k}(\omega_{out}) = \vec{k}(\omega_{ac}) + \vec{k}(\omega_{in}) \quad (2.1)$$

y conservación de energía

$$(\omega_{out}) = (\omega_{ac}) + (\omega_{in}) \quad (2.2)$$

donde *in* hace referencia al pulso incidente de femtosegundos procedente del oscilador, *out* al pulso difractado de salida y *ac* a la onda acústica.

Los detalles de funcionamiento del *Dazzler* pueden consultarse en [119]. En resumen, este dispositivo permite controlar la fase espectral de los pulsos láser a través del control de la onda acústica aplicada. En nuestro laboratorio, el AOPDF se ha introducido a la entrada del amplificador regenerativo para compensar órdenes superiores (> 2) en la fase espectral de los pulsos procedentes del oscilador.

La caracterización de la anchura temporal de los pulsos láser del amplificador regenerativo se realiza de manera cotidiana mediante un **autocorrelador** de segundo armónico de disparo único (Positive Light), situado a la salida del *Spitfire*. En este dispositivo, el proceso de obtención de la traza de autocorrelación se basa en la separación del haz en dos brazos, cuyo retardo relativo puede controlarse, para ser posteriormente recombinados en geometría no colineal en un cristal no lineal con la consecuente generación del segundo armónico del haz inicial, como puede verse en la Figura 2.12.

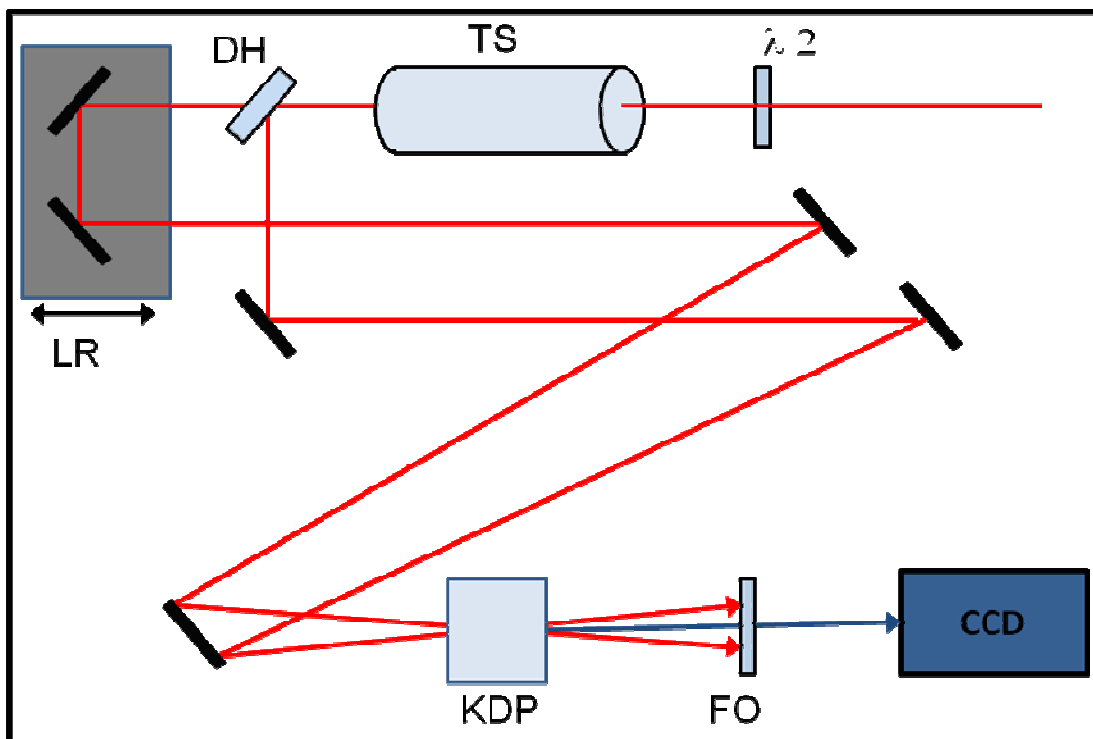


Figura 2.12: Diagrama óptico del autocorrelador de segundo armónico de disparo único empleado en la caracterización de los pulsos de salida de amplificador regenerativo Spitfire Pro. $\lambda/2$, lamina retardadora $\lambda/2$; TS, telescopio; DH, divisor de haz; LR, línea de retardo óptico; KDP, cristal generador de segundo armónico; FO, filtro óptico para bloquear la radiación láser no doblada residual y CCD, cámara CCD.

Este autocorrelador es un sistema de disparo único SSA (del inglés, *Single-Shot Autocorrelator*). Al recombinar los haces en el cristal no lineal KDP con un cierto ángulo, se genera una señal de segundo armónico en cada punto del solapamiento, que es proporcional al producto de la intensidad local de cada haz correspondiente a un cierto intervalo temporal en la bisectriz del ángulo que forman los haces recombinados (ϕ). Así, el conjunto de intensidades de 2º armónico emitido a lo largo de todas las líneas paralelas en la bisectriz del ángulo ϕ , compone una distribución de intensidad espacial de la emisión de segundo armónico que puede medirse con una cámara CCD. Esta distribución espacial está relacionada con la duración de pulso (t_p) según $t_p = (k/c)\Delta x \cdot \sin\phi$, donde Δx es la anchura a mitad de altura de

2.1 SISTEMA LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

la distribución espacial y k es un factor numérico relacionado con la forma del pulso ($k = 1.44$ para pulsos gaussianos). El sistema, finalmente, realiza un barrido sobre las líneas de la cámara CCD y proporciona una señal observable en un osciloscopio en función de una escala temporal ficticia. La calibración del sistema permite relacionar linealmente este tiempo ficticio con la duración real del pulso.

La Figura 2.13 muestra una traza típica de autocorrelación en esta base de tiempo ficticio. La duración del pulso correspondiente es de 45 fs, siendo el factor de calibración 0.30 ± 0.02 fs/ μ s.

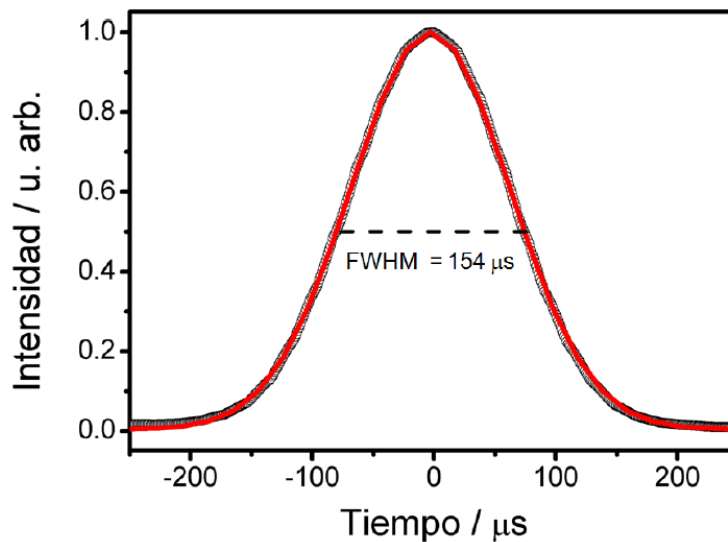


Figura 2.13: Traza de autocorrelación típica de los pulsos de salida del Spitfire Pro para pulsos de ≈ 45 fs.

No obstante, si se quieren obtener las distribuciones espectro-temporales de los haces láser en la región del IR se requieren dispositivos más sofisticados como el *FROG Scan* y el dispositivo *DazScope* (véase la Sección 3.1.3).

2.1.3 Generadores de tercer y cuarto armónicos

Para la generación de radiación láser de femtosegundos a 268 nm y 201 nm (tercer y cuarto armónicos, respectivamente, del fundamental en torno a 804 nm) se han empleado los módulos doblador-triplicador y cuadriplicador de frecuencias, de la firma *Spectra Physics*.

En la Figura 2.14 se muestra el esquema óptico del módulo generador de tercer armónico. Una porción del haz láser de salida del amplificador regenerativo *Spitfire Pro* genera en primer lugar el segundo armónico (SHG) centrado a 402 nm. Se basa en un proceso no lineal de segundo orden de doblado de frecuencias $\omega_1 + \omega_1 = \omega_2$, que sucede al incidir sobre un cristal no lineal BBO (del inglés, *Beta Barium Borate*). El tercer armónico (268 nm) es generado por suma de frecuencias entre el fundamental (804 nm) y el segundo armónico (402 nm) en otro cristal BBO: $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$. La compensación temporal entre los pulsos de 402 nm y 804 nm se produce en una lámina de retardo temporal, TP (del inglés, *Time Plate*), que consiste en un

crystal birrefringente montado sobre un soporte giratorio, de modo que la compensación temporal se produce al variar el ángulo de incidencia de los haces.

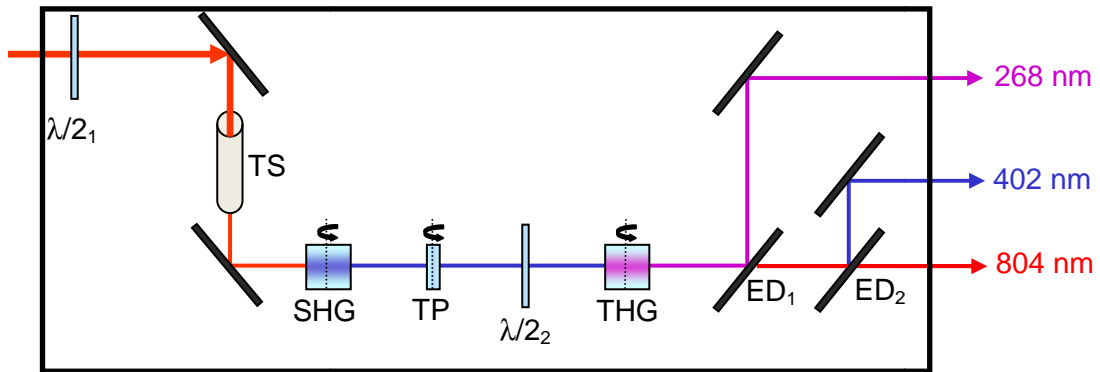


Figura 2.14: Esquema óptico del módulo de generación de tercer armónico. $\lambda/2$, láminas $\lambda/2$; TS, telescopio; SHG, cristal de generación de segundo armónico; TP, lámina de retardo temporal, THG, cristal generador de tercer armónico por suma de frecuencias y ED, espejos dicróicos para la separación de los haces de salida.

Se repite este proceso para la generación del cuarto armónico, basado en el proceso de suma de frecuencias del haz fundamental con el tercer armónico: $\omega_1 + \omega_3 = \omega_4$, siendo ω_1 , ω_3 y ω_4 las frecuencias del fundamental, tercer y cuarto armónicos, respectivamente. La compensación temporal entre los pulsos de ≈ 268 nm y ≈ 804 nm se realiza, en este caso, mediante una línea de retardo que permite retrasar los pulsos de 804 nm respecto de los de 268 nm. La Figura 2.15 muestra el esquema general del generador de cuarto armónico.

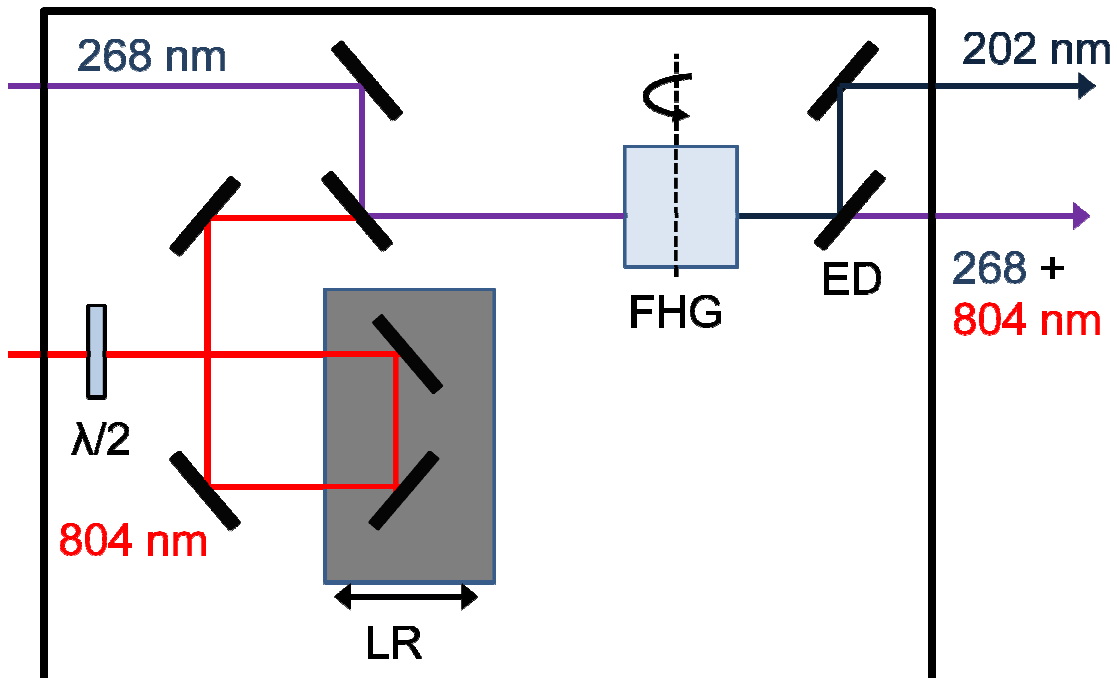


Figura 2.15: Esquema óptico del módulo de generación de cuarto armónico. $\lambda/2$, lámina $\lambda/2$; LR, línea de retardo; FHG, cristal de generación de cuarto armónico por suma de frecuencias; E, espejos, y ED, espejos dicróicos para la separación de los haces de salida.

2.1 SISTEMA LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

En la Figura 2.16 se muestran espectros típicos de los pulsos láser de 268 nm, medidos a la salida del generador de tercer armónico, y de 201 nm, medido a la salida del generador del cuarto armónico.

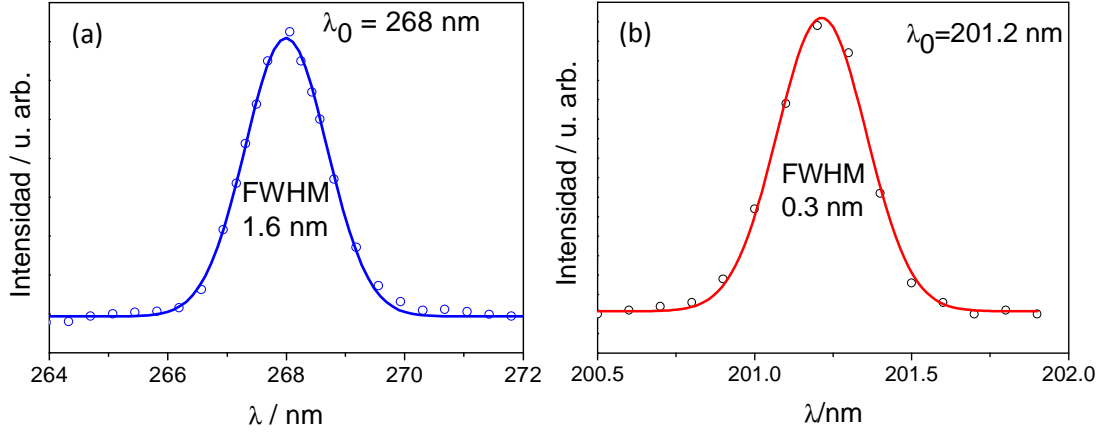


Figura 2.16: (a) Espectro de salida del generador de tercer armónico tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica. El espectro está centrado a $\approx 268 \text{ nm}$ y tiene una anchura a media altura (FWHM) de $\approx 1.6 \text{ nm}$. La línea continua corresponde al ajuste a una gaussiana. (b) Espectro del haz de salida del módulo de generación de cuarto armónico tomado mediante un espectrómetro de alta resolución McPherson (modelo 218;0.3m). Está centrado a $\approx 201 \text{ nm}$ y posee una FWHM de $\approx 0.3 \text{ nm}$. La línea continua corresponde a un ajuste a una gaussiana.

La **caracterización** de la anchura temporal de los pulsos láser de UV no se puede realizar con los dispositivos de autocorrelación convencionales (*FROG Scan* y *Dazzscope*) empleados en esta Tesis. En la actualidad se está trabajando en el laboratorio en el diseño y construcción de un autocorrelador de UV TPA (del inglés, *Two Photon Absorption*) [120].

Para la determinación de la duración de los pulsos de UV se han llevado a cabo experimentos de bombeo-sonda en los que se detecta el ión padre Xe^+ (véase la Sección 2.2) mediante un esquema REMPI ($1+n'$) (1 fotón de 201 nm o de 268 nm y n' fotones del láser de sonda procedentes del amplificador óptico paramétrico (OPA, del inglés, *Optical Parametric Amplifier*) (véase el apartado 2.1.4); en el caso de 304.5 nm, $n' = 2$) en función del tiempo de retraso entre los láseres de bombeo y sonda. La ionización del Xe es un proceso no resonante cuando se usan pulsos de 201.2/268 nm y 304.5 nm. De esta forma se garantiza que el transitorio observado corresponde únicamente a la correlación cruzada (*cross-correlation*) de los pulsos láser.

Suponiendo un perfil gaussiano para los dos pulsos láser, el transitorio puede modelizarse con una gaussiana de anchura τ_c que representa la correlación cruzada

$$S(t) = Ae^{-4\ln 2 \left(\frac{t-t_0}{\tau_c}\right)^2} \quad (2.3)$$

La correlación cruzada medida para un proceso ($1+2'$) viene dada por

$$\tau_c = \sqrt{\Delta t_{\text{bombeo}}^2 + \frac{\Delta t_{\text{sonda}}^2}{2}} \quad (2.4)$$

donde Δt_{bombeo} y Δt_{sonda} son las duraciones de los pulsos de 201/268 nm y 304.5 nm, respectivamente. La Figura 2.17 muestra el transitorio obtenido experimentalmente para los experimentos 201.2/304.5 nm y 268/304.5 nm, junto con el ajuste correspondiente.

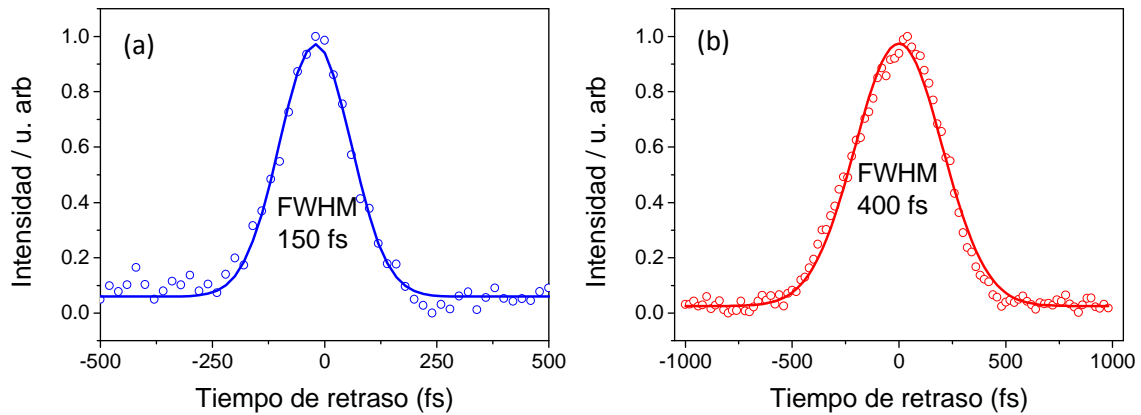


Figura 2.17: (a) Transitorio correspondiente a la ionización de átomos de Xe por medio de un fotón de 268 nm y 2 fotones de 304.5 nm que representa la correlación cruzada de los pulsos láser. Se ha medido una anchura a media altura de ≈ 150 fs, lo que implica que la duración de los pulsos láser de 268 nm es de ≈ 150 fs supuesta una anchura de 60 fs para los pulsos láser de sonda. (b) Transitorio correspondiente a la ionización de átomos de Xe por medio de un fotón de 201.2 nm y 2 fotones de 304.5 nm que representa la correlación cruzada de los pulsos láser. Se ha medido una anchura a media altura de ≈ 400 fs, lo que implica que la duración de los pulsos láser de 201.2 nm es de ≈ 400 fs supuesta una anchura de 70 fs para los pulsos láser de sonda.

Como veremos en la Sección 2.1.4 los pulsos láser procedentes del OPA tienen una duración de ≈ 60 fs. En la Figura 2.17a se representa el transitorio correspondiente a la ionización del átomo de Xe por medio de un fotón de 268 nm y dos de 304 nm. En este caso $\tau_c = 150 \pm 50$ fs, lo que implica que la duración de los pulsos de 268 nm es de ≈ 150 fs. De igual manera, el valor de $\tau_c = 400 \pm 100$ fs de la Figura 2.17b indica que la duración de los pulsos de 201.2 nm es de aproximadamente 400 fs. Ambos valores son notablemente más largos que la duración de los pulsos de radiación fundamental (≈ 800 nm, ≈ 50 fs); esto se explica por el grosor de los cristales no lineales utilizados para la generación de los armónicos.

2.1.4 Amplificador óptico paramétrico

Para la generación radiación láser de femtosegundos de longitudes de onda no cubiertas por la salida del fundamental de un láser de Ti:zafiro o sus armónicos, se suelen utilizar amplificadores ópticos paramétricos (OPAs, del inglés *Optical Parametric Amplifier*), que permiten disponer de radiación láser ultracorta en otras regiones del espectro. Un amplificador óptico paramétrico se basa en un proceso no lineal que es en cierto modo el proceso inverso al de suma de frecuencias. De manera general, en un proceso de generación óptica paramétrica sobre un material no lineal, el fotón de un haz láser incidente es "dividido" en dos fotones cuya suma de energías es equivalente a la energía del fotón incidente.

La Figura 2.18a representa este proceso, siendo ω_b la frecuencia del haz incidente en el medio no lineal, y ω_s (*signal*) y ω_i (*idler*) las frecuencias de los haces resultantes del proceso

2.1 SISTEMA LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

paramétrico, cumpliéndose $\omega_b = \omega_s + \omega_i$. Las condiciones de ajuste de fase en el cristal no lineal determinan ω_s y ω_i .

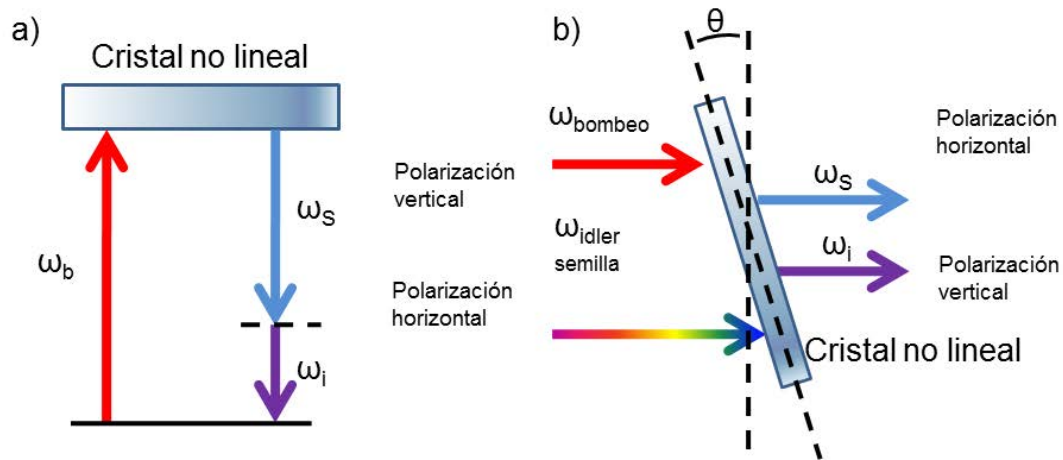


Figura 2.18: (a) Representación de un proceso de generación óptica paramétrica. (b) Dibujo representativo del proceso de amplificación óptica paramétrica en un cristal no lineal. ω_{bombeo} : haz de bombeo (800 nm), $\omega_{semilla}$: haz semilla, ω_s : haz signal (1332nm), ω_i : haz idler (2000nm).

La Figura 2.19 muestra un esquema óptico del OPA de la firma *Spectra Physics* disponible en el laboratorio (OPA-800CF).

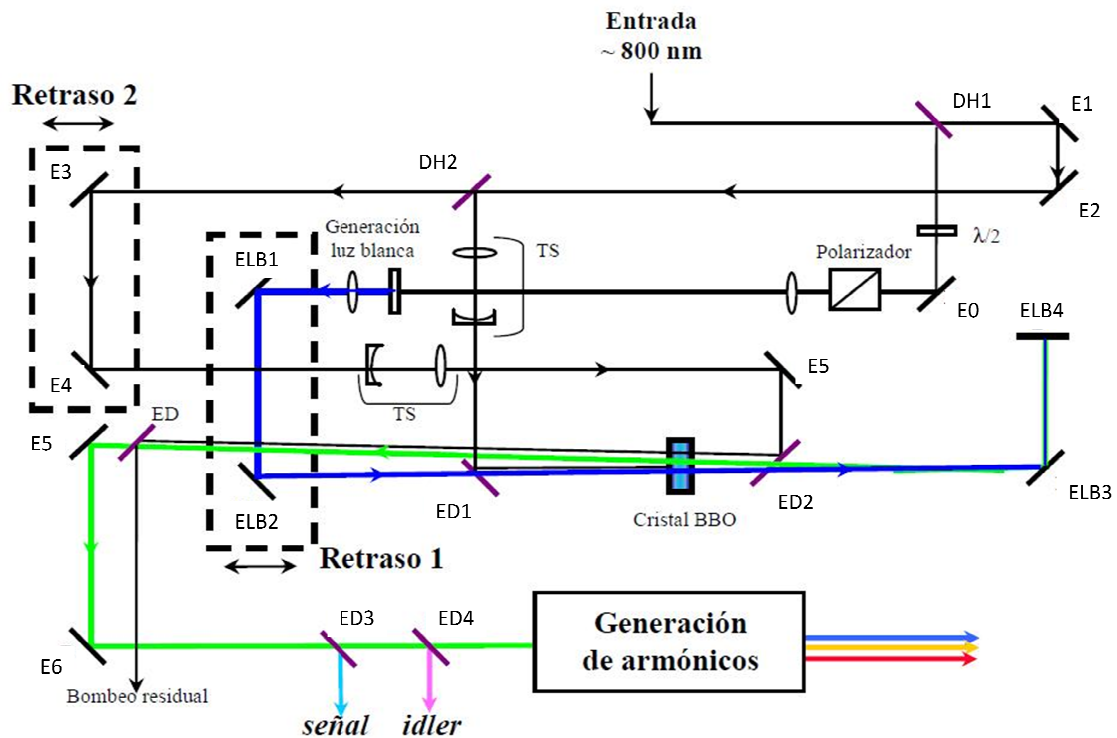


Figura 2.19: Esquema óptico del sistema de amplificación óptica paramétrica (OPA). Se representan, DH, divisores de haz; E, espejos; TS telescopios; ELB, espejos para la luz blanca y ED, espejos dicróicos. Diagrama tomado del manual de usuario y modificado.

El haz láser de bombeo procedente del amplificador regenerativo *Spitfire* se refleja por medio de dos espejos en configuración de periscopio, los cuales cambian la polarización

horizontal que sale del amplificador a vertical. A continuación el láser es separado en dos haces por medio de un divisor de haz (DH_1).

El haz transmitido se lleva aproximadamente el 96% de la energía y se utiliza como bombeo del OPA. El resto, aproximadamente el 4%, es reflejado por el divisor de haz para generar luz blanca que proporciona el pulso de semilla. Para ello pasa primeramente por una lámina $\lambda/2$, que invierte la polarización del haz de vertical a horizontal, y por un polarizador, que elimina los residuos de luz con polarización vertical. Finalmente una lente lo enfoca en un material no lineal donde se genera luz blanca. El haz de luz blanca se colima con una lente y se envía a un cristal BBO por medio de dos espejos (ELB_1 y ELB_2).

El haz transmitido que se emplea para bombear el OPA es reflejado por dos espejos (E_1 y E_2) y dividido en dos por medio de un divisor de haz (DH_2). Alrededor del 15% de este haz se utiliza a modo de bombeo para la etapa de pre-amplificación y el resto para bombear la etapa de amplificación.

En la etapa de pre-amplificación, el haz es enviado a un espejo dicróico (ED_1) atravesando previamente un par de lentes que actúan a modo de telescopio. El espejo dicróico presenta una alta reflectancia en la zona 750-840 nm y es muy transmisivo a longitudes de onda más largas. Su función en el OPA es combinar sobre el BBO el pulso del pre-amplificador con el haz de luz blanca.

El BBO es un cristal tipo II (*Beta Barium Borate*). Las polarizaciones de bombeo y semilla han de ser perpendiculares, tal y como aparece representado en la Figura 2.18b. El haz de *signal* ha de tener polarización ortogonal al bombeo y al *idler*. En nuestro caso, la polarización de bombeo es vertical y la de la luz blanca es horizontal. Las polarizaciones *signal* y *idler* son vertical y horizontal, respectivamente.

La luz blanca debe solaparse con el haz de bombeo tanto espacial como temporalmente, lo cual se consigue optimizando el retraso entre estos dos pulsos, retraso que se controla mediante un tornillo micrométrico conectado a una plataforma sobre la que se sitúan los espejos ELB_1 y ELB_2 .

Los haces de *signal* y *idler* producidos en el cristal paramétrico pasan a través de otro dicróico ED_2 . Entonces, el haz *idler* pre-amplificado es reflejado de nuevo y retorna al cristal paramétrico por medio de dos espejos (ELB_3 y ELB_4), donde se emplea como haz de semilla para el proceso de amplificación del OPA; el haz *signal* no atraviesa el dicróico, se pierde en este paso.

El haz de bombeo del proceso de amplificación, esto es, el haz transmitido en el DH_2 , se dirige al cristal paramétrico (BBO) a través de los espejos E_{3-5} y un dicróico ED_2 , donde se hace solapar colinealmente con el haz *idler* que venía reflejado por los espejos ELB_3 y ELB_4 , para la etapa de amplificación final, con polarizaciones vertical y horizontal, respectivamente. Los haces *signal* y *idler* que obtenemos tienen polarización horizontal y vertical, respectivamente. En el pie de la Figura 2.18 se han especificado una serie de valores de longitudes de onda para el haz de bombeo, *signal* y *idler* que son las que frecuentemente se

2.1 SISTEMA LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

han usado en nuestro laboratorio, pero que pueden ser sintonizables dentro de un rango determinado, como veremos a continuación.

Los espejos E_3 y E_4 están montados sobre una plataforma que permite cambiar el retraso entre los pulsos ($DELAY_2$) y que se usa para solapar temporalmente los pulsos de bombeo y del *idler* que se utiliza como semilla. Las longitudes de onda de los haces de *signal* y *idler* generados en la etapa de amplificación vienen determinadas por el ángulo de ajuste de fase del cristal BBO. La sintonización del OPA se consigue, por tanto, variando dichos ángulos y ajustando los retrasos de $DELAY_1$ y $DELAY_2$ para optimizar la energía. El haz residual de 800 nm se separa de los haces de *signal* e *idler* por medio de un dichroico (ED_4), y los haces de *signal* e *idler* son separados a su vez, mediante el uso de un polarizador, y pueden salir por diferentes aperturas o ser utilizados para la generación de armónicos.

La Figura 2.20a muestra una curva típica de sintonización y energías que se pueden obtener de *signal* y *idler* cuando el OPA-800CF se bombea con 0.8 mJ/pulso de 800 nm. Como puede verse, simplemente cambiando el ángulo de ajuste de fase del cristal BBO es posible sintonizar el OPA en el intervalo 1,1-3.0 μm con energías de hasta 130 μJ /pulso .

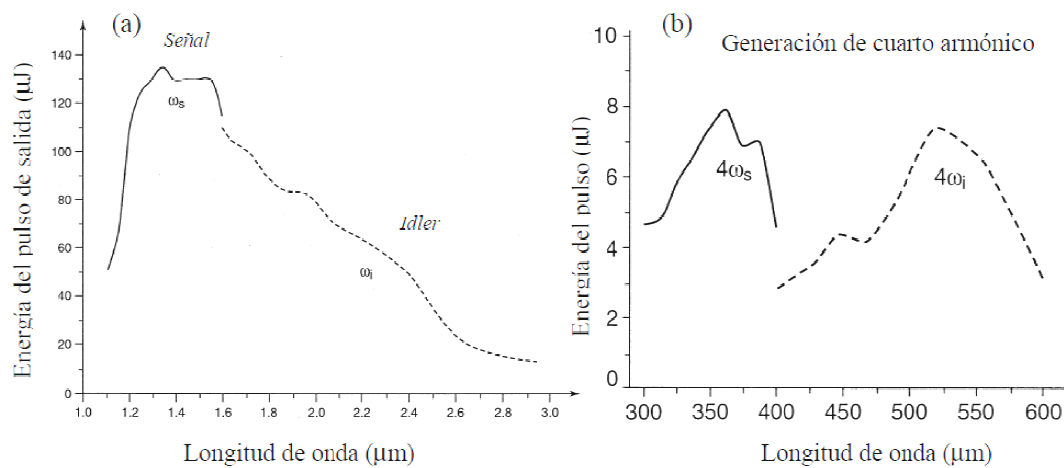


Figura 2.20: (a) Curvas de sintonización del OPA de los haces *signal* y *idler* tomadas del manual de usuario. (b) Curvas de sintonía del cuarto armónico del haz *signal*, utilizado en estos experimentos, y del haz *idler*.

El OPA-800CF dispone también de extensores de longitud de onda consistentes en generadores de armónicos. Existen varias posibilidades. La opción HGI permite generar el segundo y cuarto armónicos del *idler* y el segundo armónico del *signal*, con rangos de longitudes de onda en las zonas de 800-1200 nm (segundo armónico del *idler*), 400-600 nm (cuarto armónico del *idler*) y 600-800 nm (segundo armónico del *signal*). La opción HGII permite la generación del cuarto armónico del haz *signal*, además de otros armónicos generados en la opción HGI. La cobertura de longitudes de onda en este caso es 300-400 nm. Esta configuración es la empleada en el laboratorio. Con ella generamos radiación láser sintonizable en la zona de 304-335 nm, tal y como puede verse en la Figura 2.20b, con energías por pulso en el rango de 3-5 μJ y anchura a mitad de altura (FWHM, del inglés, *Full Width at Half Maximum*) de ≈ 2.5 nm para la sintonización a 333.45 y ≈ 1.9 nm, FWHM para la sintonización a 304.5 nm, como se muestra en la Figura 2.21.

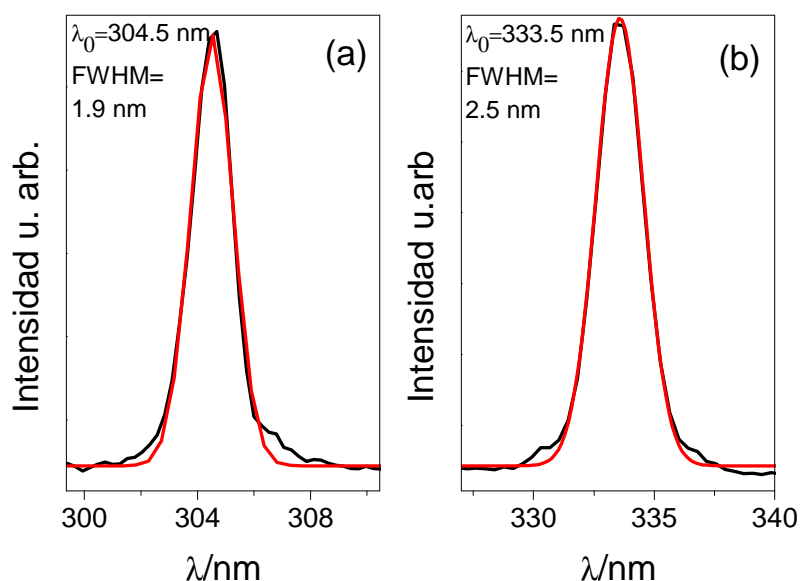


Figura 2.21: Espectro de salida (línea negra) del cuarto armónico del haz *signal* del OPA tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica. (a) El pulso láser está centrado a $\approx 304.5 \text{ nm}$ y posee una FWHM de $\approx 1.9 \text{ nm}$. (b) El pulso láser está centrado a $\approx 333.5 \text{ nm}$ y posee una FWHM de $\approx 2.5 \text{ nm}$.

La duración temporal mínima para dicha anchura suponiendo pulsos limitados por transformada de Fourier y con un perfil gaussiano es de $\approx 70 \text{ fs}$ ($\approx 70 \text{ fs}$ para la longitud de onda 304.5 nm y $\approx 65 \text{ fs}$ para el láser centrado a 333.5 nm). Este valor es consecuente con el valor medido mediante el dispositivo FROG Scan para el haz *signal* del OPA, con una longitud de onda central comprendida entre 1.2 y $1.3 \mu\text{m}$ y una duración de $\approx 50 \text{ fs}$.

2.2 Máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones

En el presente trabajo de Tesis Doctoral los experimentos se han realizado en una máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones diseñada y puesta a punto por la Dra. Judith Durá [121] y modificada por el Dr. Grégory Gitzinger para la extensión a imágenes de fotoelectrones [119]. La Figura 2.22 muestra un esquema de la máquina de haces moleculares con cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones empleada en los experimentos de explosión coulombiana, fotodisociación y control presentados en este trabajo de investigación.

El sistema completo consta de tres cámaras de alto vacío con bombeo diferencial. Para su evacuación se emplean bombas turbomoleculares y bombas rotatorias. La entrada de gases se realiza a través del extremo de la cámara C1 o cámara de formación del haz molecular. Aquí tiene lugar una expansión supersónica de gases a vacío mediante una válvula pulsada piezoeléctrica, que presenta una lámina bimorfa cuyo movimiento de flexión bajo la aplicación de un campo eléctrico tapona un orificio de 0.5 mm de diámetro a una determinada frecuencia

2.2 MÁQUINA DE CARTOGRAFÍA DE VELOCIDADES CON IMÁGENES DE IONES Y FOTOELECTRONES

de repetición. Dicha válvula ha sido realizada siguiendo un diseño original del Profesor Dieter Gerlich de la Universidad de Chemnitz, Alemania. Los detalles del diseño, así como los planos y la información técnica, pueden encontrarse en la página web [122].

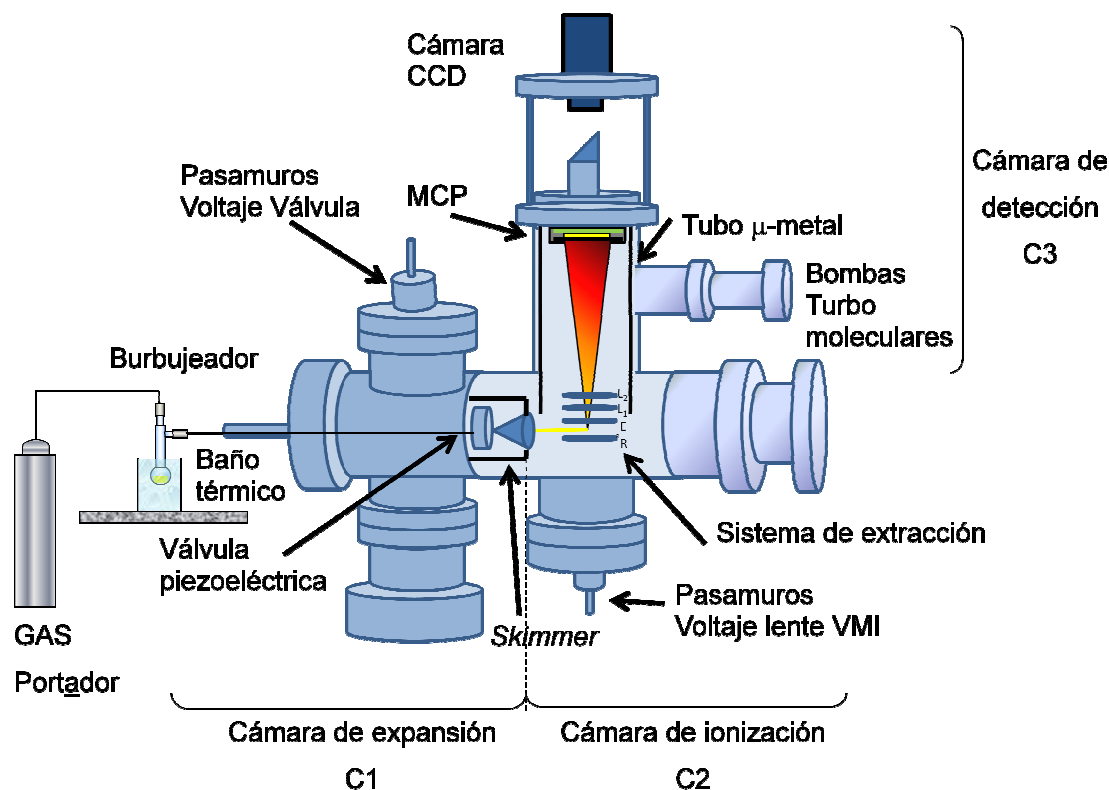


Figura 2.22: Esquema (no a escala) de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones junto con el sistema de inyección de la muestra en el sistema, en el que se distingue un burbujeador que contiene la molécula de interés y sus conexiones a la cámara de vacío y al gas transportador (He o Ar). Ya en el interior de la máquina de cartografía se distinguen, en la cámara de expansión (C1), la válvula piezoeléctrica y el colimador tronco-cónico (skimmer). En la cámara de ionización (C2), el haz molecular formado vuela entre las placas repulsora (R) y extractora (E). Los iones o fotoelectrones formados por la interacción con el láser son extraídos y acelerados para volar libremente hasta la cámara de detección (C3) donde son detectados mediante un detector de partículas cargadas MCP acoplado a una pantalla de fósforo. Finalmente, en el exterior de la máquina, y en su parte superior, se distingue la cámara CCD para registrar la fosforescencia emitida por la pantalla de fósforo en forma de imagen bidimensional.

La válvula se encuentra sincronizada con el láser para trabajar a 1 kHz. Las condiciones de apertura de la válvula pulsada dependen fuertemente del experimento y se detallarán para cada caso en las diferentes secciones del Capítulo 3. Colimando los pulsos de gas expandidos mediante un colimador troncocónico (skimmer) se forma un haz molecular que viaja a lo largo de la cámara de ionización (C2) sin que se produzcan colisiones entre las moléculas. En la cámara C2 se produce la interacción entre el haz molecular y los pulsos láser de forma perpendicular. En esta región se encuentra situado un conjunto de lentes electrostáticas responsables de la extracción y aceleración de los iones o fotoelectrones producidos en la interacción láser-molécula. El sistema de lentes electrostáticas consta de cuatro placas circulares: extractora, repulsora, lente (1) y lente (2) (véase la Figura 2.23), generándose un campo eléctrico inhomogéneo en la zona de ionización de las partículas.

Tras ser acelerados, los iones o fotoelectrones vuelan perpendicularmente a la dirección de propagación del haz unos 50 cm a través de la cámara de ionización (C3) hasta llegar al detector de placas microcanales (MCP, del inglés *microchannel plates*) acoplado a una pantalla de fósforo. Cabe destacar que es una zona de vuelo libre, es decir, sin campo eléctrico, y que el tiempo de vuelo de los iones/fotoelectrones es dependiente de la masa y carga de los mismos. Es necesario mencionar que los fotoelectrones, siendo partículas de masa muy pequeña y, por tanto, capaces de alcanzar velocidades muy elevadas, están sujetos a cambios de trayectorias debido a la presencia de campos magnéticos, tanto el campo magnético terrestre, como el producido por los aparatos electrónicos en su entorno. Por este motivo, es imprescindible usar un tubo aislante de μ -metal, capa de metal que protege la región donde vuelan los fotoelectrones de los campos magnéticos.

La señal de salida del MCP funcionando en modo continuo, con una extracción apropiada para los iones positivos, proporciona un espectro de masas resultante de la interacción. En cambio, en la mayor parte del trabajo descrito en esta Tesis, el MCP se ha operado en modo pulsado, de manera que la detección sea únicamente sensible a una de las especies (masa) producidas en la interacción, de manera que puedan registrarse sus distribuciones espaciales, y por ende, sus distribuciones de velocidad. Para conseguir tener esta selección de masas a través de la operación en modo pulsado se le aplica un voltaje, típicamente de unos 900 V, a la cara delantera de la primera de las dos placas que lo constituyen. Durante la aplicación de este voltaje la ganancia del detector es tan baja que los iones no llegan a ser detectados por el sistema. Este voltaje se cambia a 0 durante un cierto intervalo de tiempo en la escala de nanosegundos, tal que coincida con la llegada del ión objeto de estudio (es decir, con su tiempo de vuelo característico). Cada ión/fotoelectrón que llega al MCP produce una cascada de electrones hasta la pantalla de fósforo acoplada, alimentada típicamente a 3.5 kV, generando una fosforescencia que es detectada por una cámara CCD (del inglés, *Charged Coupled Device*) como imagen en dos dimensiones. Para adquirir las imágenes se mantiene abierto el obturador de la cámara durante un cierto tiempo ajustable que dependerá del nivel de señal disponible, de modo que se obtenga una buena relación señal/ruido y se evite la saturación; típicamente se utilizan tiempos de apertura de 15 s por imagen, correspondientes a 15000 disparos del láser. Se utiliza el modo de adquisición de suma de imágenes, disponible en el software de control de la cámara CCD suministrado por el fabricante (DaVis 6.2).

Los voltajes aplicados a la lente extractora y repulsora deben tener unos valores determinados para conseguir que el sistema funcione como un cartógrafo de velocidades. La Figura 2.23 muestra un esquema de las placas junto con una representación de las condiciones de cartografía de velocidades. Esta condición se da cuando se cumple que los iones producidos entre las placas repulsora y extractora que tengan la misma velocidad sean enfocados por el sistema de lentes, tras la zona de vuelo libre, en el mismo punto del detector. En nuestro caso, las condiciones encontradas en la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones para las dos distancias de vuelo libre utilizadas han sido de $V_{\text{extractora}}/V_{\text{repulsora}} = 0.76$, con $V_{\text{repulsora}} = 5200$ V para el caso de iones, o $V_{\text{repulsora}} = -5200$ V para el caso de fotoelectrones. Las dos últimas lentes, L_1 y L_2 , se han mantenido con conexión a tierra durante todos los experimentos de este trabajo.

2.2 MÁQUINA DE CARTOGRAFÍA DE VELOCIDADES CON IMÁGENES DE IONES Y FOTOELECTRONES

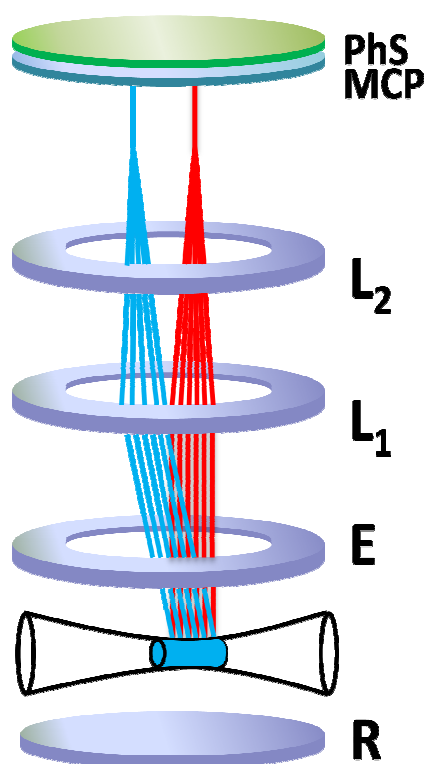


Figura 2.23: Esquema de las condiciones de cartografía de velocidades (*velocity mapping*) del sistema de extracción de iones y fotoelectrones. En la figura se aprecia el sistema de lentes electrostáticas, el plano del detector representado mediante el MCP, la pantalla de fósforo (PhS) y las trayectorias de los iones o fotoelectrones desde la zona de extracción hasta el plano del detector. La zona de interacción láser-molécula se representa como un cilindro, generado por el cruce perpendicular del haz molecular y los pulsos láser. Para el sistema experimental utilizado en este trabajo, las condiciones óptimas de cartografía de velocidades se han encontrado para un voltaje de 3.95 kV en la placa extractora y de 5.2 kV en la repulsora.

Para encontrar las condiciones de cartografía de velocidades es necesario monitorizar la molécula ión padre, como por ejemplo CH_3I^+ . Sin embargo, debe hacerse una distinción atendiendo a la configuración del cartógrafo, que puede ser la que se denomina "en el eje" (del inglés, *on-axis*), cuando la detección de los iones es paralela a la dirección de propagación del haz molecular, o "fuera del eje" (del inglés, *off-axis*), cuando la detección de los iones es distinta (en este caso, perpendicular) a la dirección de propagación del haz molecular. Para la configuración *on-axis*, la imagen de la molécula ión padre bajo condiciones de cartografía de velocidades será de forma circular y lo más pequeña posible (un punto en el caso ideal), como consecuencia de la ausencia de velocidad en la dirección perpendicular a la de propagación del haz molecular. Para la configuración *off-axis*, la imagen del ión padre debe ser idealmente una línea recta, que deberá ser lo más estrecha posible bajo condiciones de cartografía de velocidades. La imagen del ión padre en esta configuración es una línea debido a la distribución de la componente de la velocidad inicial de las moléculas en el haz molecular en la dirección de propagación de este. Las condiciones de cartografía de velocidades se consiguen midiendo la imagen del ión padre reduciendo la ganancia del detector todo lo posible para evitar saturación y modificando los voltajes de extracción y repulsión hasta conseguir la imagen con la forma deseada (circular, *on-axis*, o línea, *off-axis*). Para los experimentos de este trabajo, como puede verse en la Figura 2.22, se posee una disposición *off-axis*.

La Figura 2.24 muestra una imagen de la molécula ión padre de CH_3I^+ según condiciones de cartografía de velocidades, donde se observa que es una línea lo más fina posible (optimizada para ocupar el menor número de píxeles posible en la dirección horizontal). En la Figura 2.24 aparecen también los perfiles vertical (b) y horizontal (c) de la imagen del ión padre, viéndose que la longitud de la imagen a mitad de altura en el perfil vertical está en torno a ≈ 5 píxeles y en el perfil horizontal en torno a los ≈ 3 píxeles.

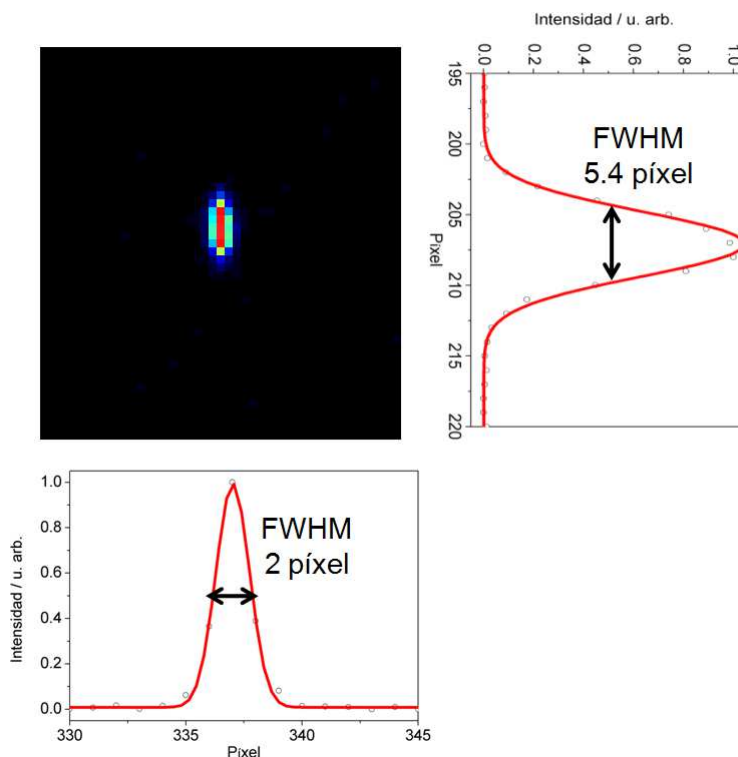


Figura 2.24: Imagen del ión padre CH_3I^+ . La forma de la imagen es alargada y fina por las razones que se explican en el texto, ocupando un número muy bajo de píxeles, lo cual indica que el sistema se encuentra en condiciones de cartografía de velocidades para los voltajes $V_{\text{repulsora}} = 5200 \text{ V}$ y $V_{\text{extractora}} = 3964 \text{ V}$. Se muestran los perfiles vertical y horizontal de la imagen en píxeles. Se indica la anchura en píxeles a media altura de cada uno de los perfiles.

Una vez encontradas las condiciones de cartografía de velocidades con la molécula ión padre, estas serán válidas para cualquier otro ión, siempre que no se modifiquen los voltajes aplicados a las placas extractora y repulsora. Utilizando la técnica de cartografía de velocidades se obtiene la proyección de las esferas de Newton sobre el plano del detector. A partir de esa proyección, el proceso para reconstruir la rodaja central de la distribución tridimensional de velocidades, con el fin de conseguir la información del vector velocidad (modulo y dirección), se conoce como inversión de Abel. En la Sección 1.2.4 se han descrito varios algoritmos de inversión de Abel.

2.3 Sincronización del experimento y adquisición

Un experimento de fotodisociación molecular con cartografía de velocidades con imágenes de iones o fotoelectrones y con pulsos láser de femtosegundos requiere que los diferentes dispositivos (haz molecular, láser de bombeo, láser de sonda, sistema de detección) estén sincronizados, pudiéndose además establecer retrasos temporales adecuados entre ellos. La Figura 2.25 muestra un esquema de los distintos módulos utilizados en estos experimentos para realizar esta sincronización, así como las conexiones que se establecen entre ellos y los dispositivos experimentales como la válvula pulsada, el detector, etc.

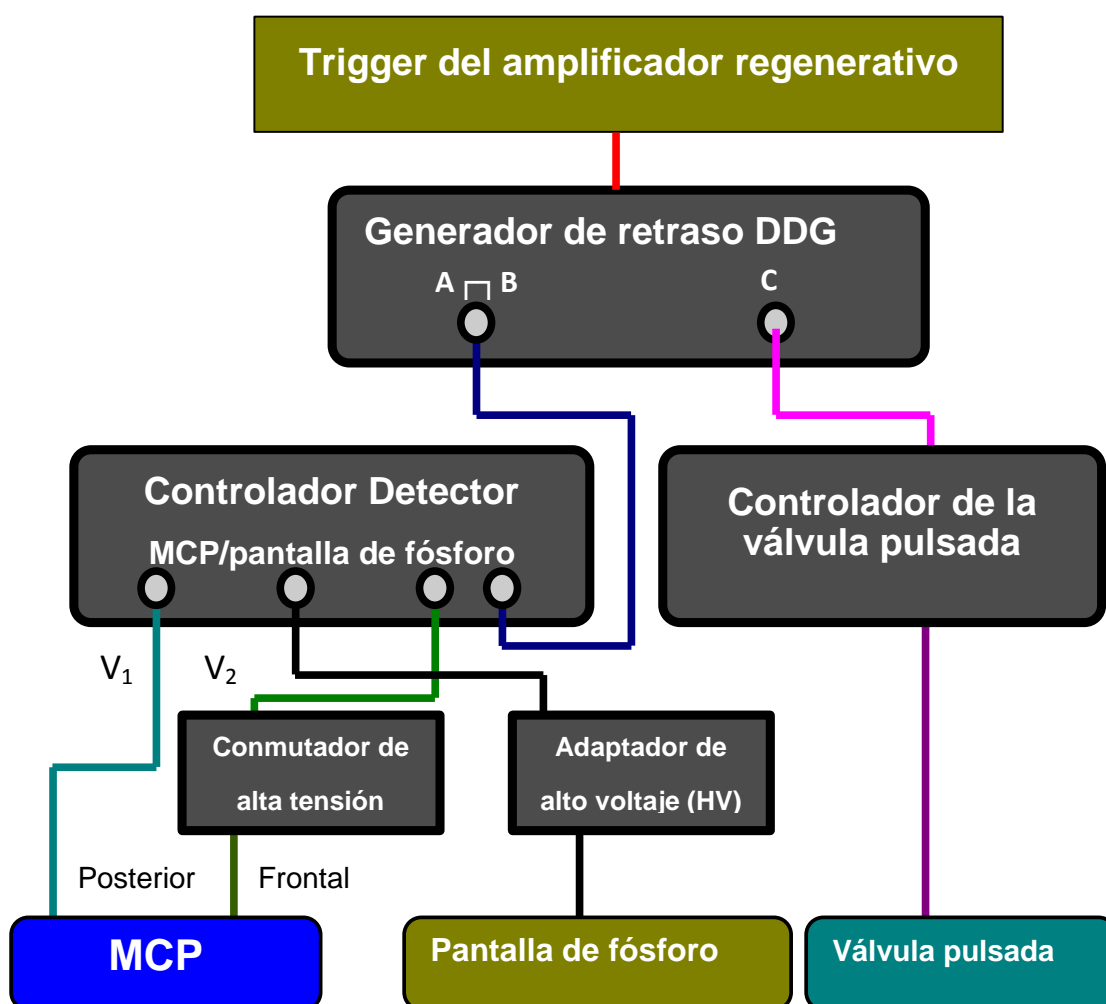


Figura 2.25: Esquema general de las conexiones entre los diferentes módulos empleados en la sincronización del experimento de cartografía de velocidades con imágenes de iones o fotoelectrones con pulsos láser de femtosegundos.

El disparo principal del experimento lo proporciona el amplificador regenerativo del sistema láser a 1 kHz de frecuencia de repetición. Tomando este pulso como origen de tiempos T , el generador digital de retardos DDG (del inglés, *Digital Delay Generator*) genera tres pulsos retrasados con respecto a T que permiten controlar, por un lado, la ventana temporal de ganancia del detector (pulsos A y B) y, por otro, la apertura de la válvula piezoeléctrica (pulsos de gas, a partir del canal C).

El pulso C está conectado con el controlador de la válvula piezoeléctrica y genera el tiempo de retraso entre los pulsos del láser y los pulsos de gas, de tal manera que las moléculas del haz supersónico lleguen al mismo tiempo que los pulsos láser a la zona de interacción. El retraso observado entre la aplicación del voltaje a la válvula piezoeléctrica y la llegada de dicho pulso de gas a la zona de interacción es del orden de $\approx 350 \mu\text{s}$ en función del gas portador empleado. Esto hace imposible la sincronización con el mismo disparo del láser. Por tanto, se utiliza un disparo del láser para preparar el disparo de la válvula de manera que coincida el pulso de gas con el siguiente disparo del láser. Así, los valores típicos de los retrasos del canal C del DDG empleados para disparar la válvula son de $C = T + (400\text{-}650 \mu\text{s})$. El controlador de la válvula pulsada permite seleccionar la duración de la apertura; típicamente se opera con aperturas de $25 \mu\text{s}$.

Por otra parte, los pulsos A y B se utilizan combinados de forma $A \sqcap B$ para controlar tanto la posición como la anchura de la puerta temporal (*gating*) del MCP; esto es, el tiempo durante el que se mantiene elevada la ganancia del detector MCP frontal. Los valores para estos retrasos son del orden de $A = T + (0\text{-}20 \mu\text{s})$ y $B = A + 100 \text{ ns}$; esto significa que los pulsos de *gating* para el MCP comienzan entre $0 \mu\text{s}$ y $20 \mu\text{s}$ después de T (siendo los tiempos típicos del vuelo de los fotoelectrones $0 \mu\text{s}$ y de los iones $2\text{-}20 \mu\text{s}$), con una duración de 100 ns .

La posición temporal inicial del *gating* (canal A), se elegirá en función de la partícula cargada que se desee estudiar para llevar a cabo la detección selectiva de los iones o de los fotoelectrones. Por ejemplo, para los voltajes típicos de extracción, $A = T + 4.7 \mu\text{s}$ selecciona los iones CH_3^+ . Este pulso $A \sqcap B$ es enviado desde el DDG al módulo controlador del MCP, el cual dispara la puerta temporal del detector MCP enviando al conmutador de alta tensión un pulso de disparo y un pulso de alto voltaje (800 V) cuya anchura temporal se controla con el canal B y comienza al tiempo seleccionado en el canal A. Este módulo controlador del MCP permite además aplicar un voltaje V_1 , como se aprecia en la Figura 2.25, a la placa posterior del detector MCP (1800 V) y a la pantalla de fósforo ($V_2 = 3500 \text{ V}$) a través del módulo adaptador de alto voltaje (HV).

En los experimentos de fotodisociación molecular de yoduros de alquilo y control de la dinámica de predisociación del CH_3I -Secciones 4.2 y 4.3, respectivamente- se precisa adquirir una suma de n imágenes, a cada retraso variable entre los pulsos de bombeo y sonda, que corresponderá a una determinada posición del motor paso a paso que controla la plataforma lineal de la línea de retardo óptico. La sincronización necesaria entre el movimiento de la línea de retardo y la adquisición de las imágenes está controlada mediante un *script* que se ejecuta dentro del software suministrado por el fabricante (Davis 6.2). El movimiento del motor paso a paso de la línea de retardo se realiza mediante un programa en lenguaje MATLAB.

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

3.1 Condiciones de los haces moleculares y montajes ópticos

Los detalles metodológicos referentes a las condiciones de expansión de los haces moleculares y los montajes ópticos empleados han sido diferentes en función del tipo de experimento realizado. Esta sección, por consiguiente, será dividida en tres apartados en los que se recogen las características específicas de los experimentos descritos en las Secciones 4.1, 4.2 y 4.3, respectivamente.

3.1.1 Explosión coulombiana de yoduro de metilo con campos IR intensos

En esta sección se presentan los detalles metodológicos específicos de los experimentos de explosión coulombiana (EC) de CH_3I utilizando pulsos láser de 50 fs centrados a la longitud de onda de 804 nm.

Dichos experimentos se han realizado expandiendo CH_3I (Aldrich, pureza 99.5%) desde un burbujeador metálico a 0°C (baño de hielo) con Ar como gas transportador hasta una presión final de 2.5 bar, a través de una válvula piezoeléctrica con orificio de 0.5 mm de diámetro que produce pulsos de gas de 20 μs a 1 kHz de frecuencia. El retraso entre el pulso de gas y el pulso láser es tal que su interacción se produce en la zona inicial del pulso de gas, zona en la que se minimiza la formación de agregados de van der Waals, $(\text{CH}_3\text{I})_n$ [123]. Estos experimentos se han realizado en la configuración de tiempo de vuelo libre (TOF, del inglés *Time-of-Flight*) con una longitud de vuelo de 50 cm. En el sistema de extracción de iones se ha mantenido una relación $V_{\text{extractora}}/V_{\text{repulsora}}=0.76$ ($V_{\text{repulsora}}=5200$ V) que garantiza las condiciones de cartografía de velocidades. Las especies detectadas en este experimento por cartografía de velocidades han sido CH_3^+ , I^+ , I^{2+} y I^{3+} . En estas condiciones, la llegada al detector de iones CH_3^+ se produce 4.75 μs más tarde que la llegada del pulso láser a la zona de interacción, mientras que la llegada de los iones I^+ se produce 8.95 μs más tarde. Por tanto, para la detección selectiva de los iones CH_3^+ y I^+ se empleó una puerta temporal en el MCP centrada a 4.75 μs y 8.95 μs , respectivamente, con 100 ns de anchura temporal. Para los iones múltiplemente cargados I^{2+} y I^{3+} se emplearon puertas centradas a 7.08 μs y 6.25 μs , respectivamente.

El tiempo que tardan las partículas en llegar al detector se ha medido mediante un osciloscopio digital⁸. Si consideramos un fotofragmento, con una determinada energía cinética KER, con v_y perpendicular al eje de vuelo libre, los iones se dispondrán en una configuración circular de radio R , radio que dependerá del tiempo de vuelo (a mayor tiempo de vuelo, mayor radio) de acuerdo con la siguiente ecuación:

⁸ LeCroy Waverunner 64Xi 600MHz, 10GS/s

3.1 CONDICIONES DE LOS HACES MOLECULARES Y MONTAJES ÓPTICOS

$$R \approx M v_y t \approx M L \left(\frac{KER}{qV} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

donde M se denomina factor de magnificación, constante que depende de las características geométricas de las lentes electrostáticas, L es la longitud de la zona de vuelo libre de los iones, q la carga de la partícula, V el potencial electrostático, v_y la velocidad de las partículas en la dirección perpendicular al eje de tiempo de vuelo y t el tiempo de vuelo de las partículas. El tiempo de llegada del fragmento iónico al detector viene dado por:

$$t \approx M \frac{L}{v_z} \approx M L \left(\frac{m}{2qV} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

donde m es la masa de la partícula y v_z es la velocidad de las partículas según el eje de tiempo de vuelo z . De esta forma, el sistema se comporta como un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Para cada intensidad del láser de 804 nm se han recogido espectros de masas correspondientes a CH_3I obtenidos mediante absorción multifotónica.

Las presiones típicas en la cámara de expansión y en la cámara de ionización con la válvula cerrada son de 7×10^{-7} mbar y 3×10^{-7} mbar, respectivamente, y pueden llegar a aumentar hasta 1×10^{-4} mbar y 5×10^{-6} mbar en función de la duración de la apertura de la válvula piezoeléctrica y del voltaje que se le aplique, aunque la presión típica de trabajo de la cámara de expansión a la que se realizaron los experimentos es de 3.5×10^{-5} mbar. La presión típica en la cámara de ionización es de 1×10^{-6} mbar.

En estos experimentos se ha empleado un único haz láser de femtosegundos centrado a 804 nm, de modo que el montaje óptico en este caso resulta relativamente sencillo. La Figura 3.1 muestra un esquema de la configuración empleada.

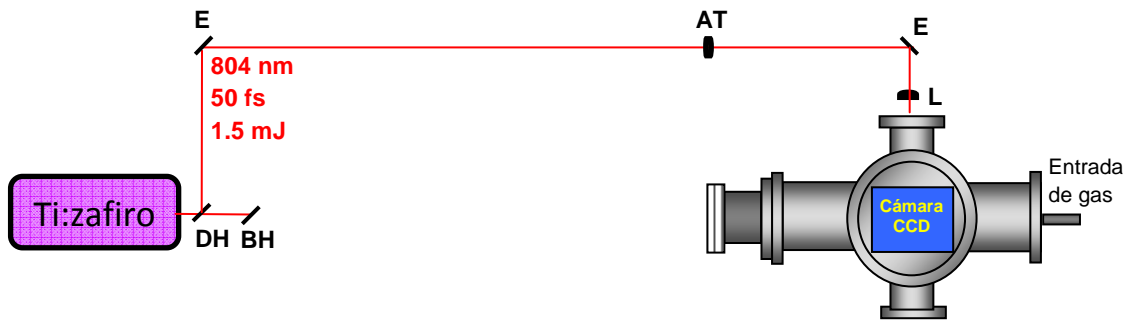


Figura 3.1: Representación esquemática del montaje óptico empleado en los experimentos de explosión coulombiana de CH_3I con pulsos láser de femtosegundos y cartografía de velocidades con imágenes de iones. En la parte izquierda se representa el sistema láser de femtosegundos. En la zona central de la figura puede verse el esquema del sencillo montaje óptico empleado para el haz centrado a 804 nm, siendo: DH, divisor de haz; BH, bloqueador de haz; E, espejo; AT, atenuador de potencia; y L, lente final de entrada a la cámara. La máquina de haces moleculares donde se encuentra instalada la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones se distingue en la derecha de la figura. El sistema de detección de iones (tubo de tiempo de vuelo, MCP, pantalla de fósforo y cámara CCD) se encuentran en disposición perpendicular al plano del papel y a la dirección de entrada de gas (off-axis).

Como puede verse, la salida del amplificador regenerativo *Spitfire Pro* es dividida en dos brazos mediante un divisor de haz (DH) 50:50. Uno de los brazos de 1.5 mJ/pulso es bloqueado y no se emplea en este experimento. El otro brazo de 1.5 mJ/pulso, adecuadamente atenuado, es enfocado por medio de una lente (L) de 25 cm de distancia focal en el interior de la cámara de ionización a través de una ventana de cuarzo. La polarización lineal del láser de IR es horizontal y paralela al plano del detector, garantizando de esta manera la simetría cilíndrica del experimento necesaria para poder aplicar la transformada inversa de Abel en el procedimiento de reconstrucción de las imágenes.

La intensidad del pulso láser de infrarrojo en la zona de interacción se controla por medio de un atenuador en forma de filtro de densidad neutra variable. Las energías escogidas para el pulso están comprendidas entre 50 μJ /pulso y 180 μJ /pulso, lo que equivale a potencias en el foco de 10 TW/cm^2 y 60 TW/cm^2 , respectivamente (véase más adelante la Sección 3.2).

Para adquirir las imágenes se utiliza la cámara CCD manteniendo el obturador de la misma abierto durante un cierto tiempo ajustable, que dependerá del nivel de señal disponible, de modo que se obtenga una buena relación señal/ruido y se evite la saturación; típicamente se utilizan tiempos de apertura de 1 s por imagen, correspondientes a 1000 disparos del laser. Se utiliza el modo de adquisición de suma de imágenes, disponible en el software de control de la cámara CCD suministrado por el fabricante (DaVis 6.2). Para estos experimentos, se han sumado 50 imágenes para cada intensidad láser y para cada uno de las especies simple o múltiplemente cargadas.

3.1.2 Efecto de la estructura molecular en la dinámica resuelta en tiempo de la familia de yoduros de alquilo

En este apartado se presentan los detalles metodológicos específicos de los experimentos correspondientes al estudio de la fotodisociación resuelta en tiempo de yoduros de alquilo, RI, en la banda A de absorción, utilizando cartografía de velocidades con imágenes de iones y ionización resonante de los fragmentos libres $\text{I}({}^2P_{3/2})$ y $\text{I}^*({}^2P_{1/2})$ a través de esquemas REMPI (2+1). Este tipo de experimentos han permitido estudiar el efecto de la estructura del radical alquilo en los tiempos de reacción correspondientes a la ruptura del enlace C-I a través de los canales de disociación en los que se producen $\text{I}({}^2P_{3/2})$ y $\text{I}^*({}^2P_{1/2})$, en correlación con los fragmentos R en diferentes niveles vibracionales, al igual que la relación o *ratio* entre dichos canales.

La Figura 3.2 sintetiza el montaje de los experimentos realizados en esta sección. A continuación se describen las condiciones de expansión del gas y los montajes ópticos específicos.

El haz molecular se ha formado expandiendo el yoduro de alquilo de interés (adquirido en Aldrich) desde un burbujeador de vidrio, bien enfriado a 0°C con un baño de hielo, o bien mantenido a temperatura ambiente (dependiendo de la presión de vapor del yoduro de alquilo objeto de estudio) con He como gas transportador hasta una presión final de 1.5 bar, a

3.1 CONDICIONES DE LOS HACES MOLECULARES Y MONTAJES ÓPTICOS

través de una válvula piezoeléctrica con un orificio de 0.5 mm de diámetro que produce pulsos de gas de 35 μ s a 1 kHz de frecuencia.

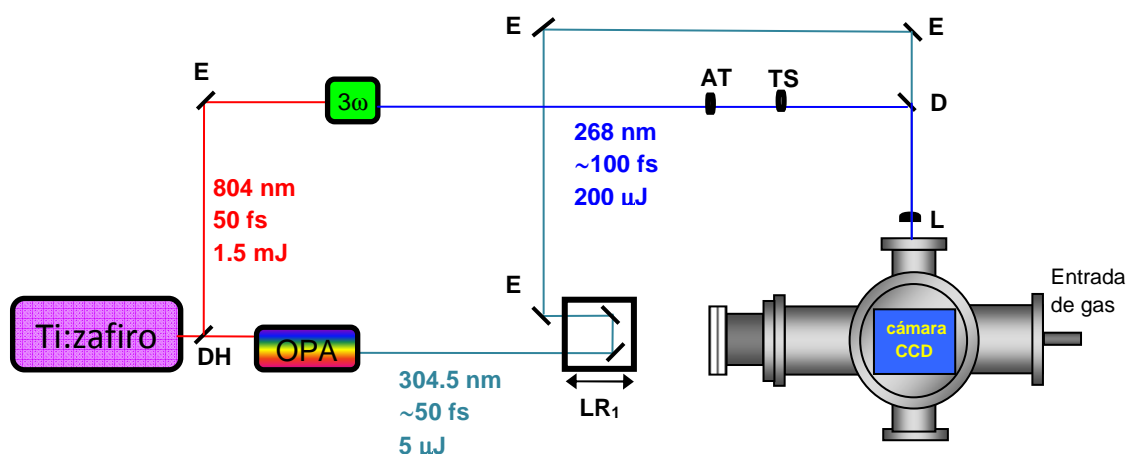


Figura 3.2: Representación esquemática del montaje empleado en los experimentos de fotodisociación resuelta en tiempo de yoduros de alquilo con pulsos láser de femtosegundos y cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones. En la parte izquierda se encuentra representado el sistema láser de femtosegundos, el amplificador óptico paramétrico (OPA) y el generador de tercer armónico 3ω . En la zona central de la figura puede verse el esquema del montaje óptico para el control de los pulsos de cada brazo, siendo: DH, divisor de haz; E, espejo; D, espejo dicróico; TS, telescopio; AT, atenuador de potencia; LR, línea de retardo y L, lente final de entrada a la cámara. La máquina de haces moleculares donde se encuentra instalada la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones se distingue en la zona inferior derecha de la figura. El sistema de detección de iones (tubo de tiempo de vuelo, MCP, pantalla de fósforo y cámara CCD) se encuentran en disposición perpendicular al plano del papel y a la entrada de gas (con configuración off-axis).

Para las moléculas de CH_3I y $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, el burbujeador de vidrio fue enfriado a 0°C (alcanzando presiones de vapor de 185 mbar y 55 mbar, respectivamente). Para el resto de moléculas, el burbujeador se mantuvo a temperatura ambiente (con presión de vapor de 93 mbar para la molécula de $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, 57 mbar para el $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, 16 mbar para el $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ y 18 mbar para el $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$) [124,125]. Los voltajes aplicados al material piezoeléctrico de la válvula de expansión varían entre 200 y 300 V. La mezcla utilizada consta, por tanto, de $\leq 5\%$ de RI y $\geq 95\%$ de He. Con la válvula en funcionamiento se produce una expansión supersónica de pulsos de gas a vacío sincronizados con la frecuencia de trabajo del sistema láser de femtosegundos (1 kHz). Concretamente, el retraso entre el pulso de gas y el pulso láser es tal que su interacción se produce en la zona inicial del pulso de gas, zona en la que se minimiza la formación de agregados de van der Waals, $(\text{RI})_n$ [123].

En este trabajo se detectaron imágenes de dos tipos de partículas cargadas: iones I^+ y fotoelectrones. Estos experimentos se han realizado en la configuración de tiempo de vuelo libre con una longitud de vuelo de 40 cm. En el sistema de extracción de iones se ha mantenido una relación $V_{\text{extractora}}/V_{\text{repulsora}}=0.75$ ($V_{\text{repulsora}}=5200$ V para la detección de iones y $V_{\text{repulsora}}=-5200$ V para la detección de fotoelectrones) que garantiza las condiciones de cartografía de velocidades. La llegada al detector de iones I^+ se produce 7.7 μ s más tarde que la llegada del pulso láser a la zona de interacción, y, por tanto, se empleó una puerta temporal en el MCP centrada a 7.7 μ s con 100 ns de anchura temporal. La presión típica en la cámara de

expansión y en la cámara de ionización con la válvula cerrada es de 7×10^{-7} mbar y 3×10^{-7} mbar, respectivamente, y puede llegar a aumentar hasta 1×10^{-4} mbar y 5×10^{-6} mbar en función de la apertura de la válvula piezoeléctrica y el voltaje que se le aplique, aunque la presión típica de trabajo de la cámara de expansión a la que se realizaron los experimentos varió desde 9×10^{-6} mbar, para el caso del yoduro de *tert*-butilo, hasta 3.5×10^{-5} mbar, para el caso de yoduro de metilo.

Los esquemas ópticos empleados para estos experimentos han sido de tipo bombeo (excitación) y sonda (ionización). Para todos los casos, la excitación al máximo de la banda A de la serie de moléculas estudiadas se ha llevado a cabo mediante la utilización de un láser de bombeo centrado a 268 nm ($1 \mu\text{J}$ por pulso). El láser de sonda, centrado a 304.5 nm ($5 \mu\text{J}$ por pulso, FWHM ~ 1.9 nm), se usa para ionizar los átomos de yodo procedentes del proceso de fotodisociación vía REMPI (2+1). Debido a la anchura espectral intrínseca de los pulsos láser de femtosegundos, el pulso de sonda es lo suficientemente ancho espectralmente como para detectar al mismo tiempo el fragmento $\text{I}(^2P_{3/2})$, a través de los estados intermedios $6p^4D_{7/2}$ y $6p^4D_{1/2}$, y el fragmento $\text{I}^*(^2P_{1/2})$, a través de los estados $6p^4P_{3/2}$ y $6p^4D_{1/2}$ [126].

La sincronización de los pulsos láser de bombeo y sonda con precisión en la escala de los femtosegundos exige que ambos provengan de la misma fuente láser y que el retraso temporal entre ellos sea de tipo óptico, lo cual se consigue mediante la incorporación de una línea de retardo, controlada por un motor paso a paso, en el camino óptico del haz de sonda, con resolución temporal de 1 fs.

La línea de retardo consistente en un conjunto de dos espejos montados en una plataforma lineal⁹ cuyo movimiento de desplazamiento horizontal, con resolución micrométrica, se lleva a cabo por medio de un motor paso a paso¹⁰, que se controla por medio de un programa desarrollado con el lenguaje de programación MATLAB a través de conexiones RS232. La plataforma puede desplazarse un total de 20 cm; teniendo en cuenta que el camino óptico que recorre la luz en la línea de retardo es de ida y vuelta, el desplazamiento total es de un máximo de 40 cm. Por tanto, el máximo tiempo de retraso que se puede conseguir es de 1.3 ns. El paso mínimo del motor corresponde a $\approx 0.1 \mu\text{m}$, es decir, ≈ 0.3 fs.

Se debe garantizar que los haces de entrada y salida de cada línea de retardo sean perfectamente paralelos entre sí, asegurando así que la posición del haz láser de salida no cambia con el desplazamiento de la plataforma que soporta los dos espejos; para ello se dispone de un conjunto de diafragmas y espejos situados de forma que el alineamiento de la línea de retardo sea sencillo y reproducible.

Como puede verse en la Figura 3.2, la salida del amplificador regenerativo *Spitfire Pro* es dividida en dos brazos mediante un divisor de haz (DH) 50:50. Uno de los brazos de 1.5 mJ/pulso constituye el láser de bombeo del amplificador óptico paramétrico (OPA), cuya salida centrada a 304.5 nm es dirigida hasta la línea de retardo (LR) y, posteriormente, al espejo final (E). Esta longitud de onda se sintetiza por cuadruplicado del haz *signal* del OPA, sintonizada a 1218 nm por ajuste de fase en el cristal paramétrico. El otro brazo de

⁹ Parker Automation, modelo 402006LNMPD1L3C4M1

¹⁰ Parker (OS SERIES) modelo OS22A-DNFLY

3.1 CONDICIONES DE LOS HACES MOLECULARES Y MONTAJES ÓPTICOS

1.5 mJ/pulso entra en el sistema de generación del tercer armónico (3ω) donde se genera el haz láser ultravioleta de 268 nm, cuya salida es finalmente conducida hasta un espejo dicróico (D). La energía por pulso del haz de 268 nm es 150 μ J, de modo que se estima que la eficiencia de la caja triplicadora es de aproximadamente 10%. Tras el espejo dicróico, los dos láseres son recombinados y enfocados por medio de una lente (L) de 25 cm de distancia focal en el interior de la cámara de ionización a través de una ventana de cuarzo. Existe un telescopio (TS) en el camino del haz láser de bombeo con el fin de compensar la aberración cromática de la lente, de modo que se hagan coincidentes los planos focales de ambos haces tras la lente de 25 cm. La región focal de los haces láser se debe situar en el centro geométrico entre las placas extractora y repulsora del espectrómetro de masas por tiempo de vuelo de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones o fotoelectrones, de modo que atraviese perpendicularmente los pulsos de gas del haz molecular. Para encontrar estas condiciones, el procedimiento habitual consiste en buscar la máxima señal procedente de ionización multifotónica de la molécula objeto de estudio con el láser de sonda, ajustando la posición de la lente de 25 cm situada sobre una plataforma micrométrica. A continuación se optimiza el solapamiento espacial entre los láseres de bombeo y sonda. Para ello, se coloca una cuña entre la lente final de entrada y la ventana de cuarzo de entrada a la cámara de ionización, como se ilustra en la Figura 3.3.

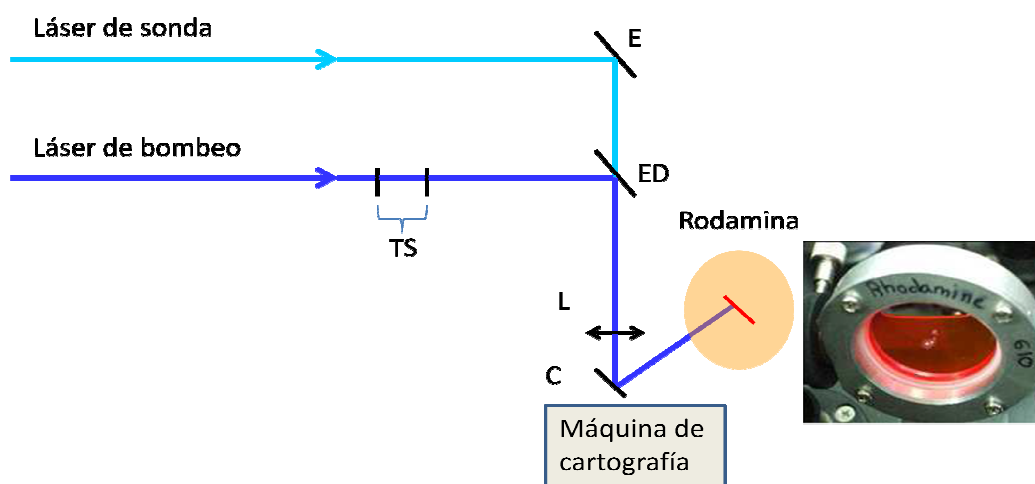


Figura 3.3: Esquema del dispositivo empleado para asegurar el solapamiento espacial de los haces láser de bombeo y sonda en la zona de interacción entre los láseres y el haz molecular de la máquina de cartografía de velocidades. El empleo de una ventana en cuña (C), situada tras la lente final (L), permite reproducir la geometría focal en un punto externo a la cámara de ionización, donde se sitúa una fina celda con disolución de Rodamina 610 en metanol. La observación de la fluorescencia producida en la Rodamina por los láseres permite el ajuste fino de la posición del telescopio (TS) para que el láser de bombeo se enfoque en el mismo plano que el láser de sonda, y del solapamiento espacial de ambos haces láser a través del control del espejo dicróico (ED).

Los haces reflejados por la primera cara de la cuña se dirigen hacia una célula de cuarzo de 5 μ m de espesor con disolución de Rodamina 610 en metanol situada a la distancia de enfoque de la lente (L), siendo esta situación una reproducción de la zona de interacción dentro de la cámara de ionización. El solapamiento espacial de los haces láser se realiza observando con unos prismáticos invertidos la fluorescencia inducida por ellos en la Rodamina 610 de la célula de cuarzo y ajustando primero la posición del telescopio (TS), y segundo, la posición del haz de bombeo con la montura ajustable del espejo dicróico (ED). Una vez

obtenido el solapamiento espacial de los láseres, la cuña se retira. El ajuste final del solapamiento espacial se realiza *in situ*, maximizando la señal de bombeo y sonda en el experimento correspondiente realizado en la máquina de cartografía de velocidades.

La polarización lineal del haz láser procedente del OPA es horizontal y paralela al plano del detector, y aunque la polarización del haz centrado a 268 nm es vertical, se puede invertir utilizando una lámina retardadora $\lambda/2$, garantizando de esta manera la simetría cilíndrica del experimento necesaria para poder aplicar la transformada inversa de Abel en el procedimiento de reconstrucción de las imágenes.

En un experimento de bombeo y sonda es preciso ajustar cuidadosamente las intensidades de cada uno de los láseres para favorecer los procesos objeto de estudio frente a otros, ya que la alta intensidad típica de los pulsos laser de femtosegundos tiende a favorecer los procesos de absorción multifotónica. Hay que tener especial cuidado con la intensidad del láser de bombeo, ya que el acceso a la banda A de los yoduros de alquilo se realiza a través de una transición monofotónica. Las intensidades óptimas se ajustan con el criterio de que generen la mayor señal posible de iones de los fotoproductos en condiciones asintóticas del experimento bombeo-sonda, siendo mínima la contribución de cada láser independiente a esta señal. La intensidad del pulso láser de bombeo en la zona de interacción se controla por medio de un atenuador en forma de filtro circular de densidad neutra ajustable a través de una reflectividad variable en función del ángulo. Las energías escogidas para los pulsos laser de bombeo y sonda fueron $<1 \mu\text{J/pulso}$ y de $\approx 3 \mu\text{J/pulso}$ respectivamente, lo que equivale a intensidades en el foco de $\approx 10^{11} \text{ W/cm}^2$, en ambos casos.

3.1.3 Control de la dinámica de predisociación electrónica de yoduro de metilo por campos láser intensos

En esta sección se presentan los detalles metodológicos específicos de los experimentos de control de la dinámica de predisociación del CH_3I en el nivel vibracional fundamental del estado Rydberg que conforma la segunda banda de absorción, denominada banda B y centrada a 201.2 nm.

Los experimentos de control de la dinámica de predisociación se han realizado con un haz molecular formado expandiendo CH_3I (Aldrich, pureza 99.5%) desde un burbujeador de vidrio enfriado a 0°C con un baño de hielo (presión de vapor del CH_3I de 185 mbar) con He como gas transportador hasta una presión final de 1.5 bar, a través de una válvula piezoeléctrica con un orificio de 0.5 mm de diámetro que produce pulsos de gas de $35 \mu\text{s}$ a 1 kHz de frecuencia. Los voltajes aplicados al material piezoeléctrico de la válvula varían entre 200 y 300 V. La mezcla utilizada consta, por tanto, de $\sim 5\%$ de CH_3I y $\sim 95\%$ de He. Con la válvula en funcionamiento se produce una expansión supersónica de gases a vacío sincronizada con la frecuencia de trabajo de los pulsos láser de femtosegundos. Concretamente, el retraso entre el pulso de gas y los pulsos láser es tal que su interacción se produce en la zona inicial del pulso de gas, zona en la que se minimiza la formación de agregados de van der Waals, $(\text{CH}_3\text{I})_n$ [123]. Estos experimentos se han realizado en la configuración de tiempo de vuelo libre con una longitud de vuelo de 40 cm. En el sistema de

3.1 CONDICIONES DE LOS HACES MOLECULARES Y MONTAJES ÓPTICOS

extracción de iones se ha mantenido una relación $V_{\text{extractora}}/V_{\text{repulsora}}=0.75$ ($V_{\text{repulsora}}=5200$ V) que garantiza las condiciones de cartografía de velocidades. En este experimento se han registrado imágenes de iones de un solo tipo, CH_3^+ , cuya llegada al detector de iones se produce 4.3 μs más tarde que la llegada del pulso láser a la zona de interacción. Por tanto, para la detección selectiva de los iones CH_3^+ se empleó una puerta temporal en el MCP centrada a 4.3 μs , con 100 ns de anchura temporal. La presión típica en la cámara de expansión y en la cámara de ionización con la válvula cerrada es de 7×10^{-7} mbar y 3×10^{-7} mbar, respectivamente y puede llegar a aumentar hasta 1×10^{-4} mbar y 5×10^{-6} mbar en función de la apertura de la válvula piezoeléctrica y el voltaje que se le aplique, aunque la presión típica de trabajo de la cámara de expansión a la que se realizaron los experimentos fue de 3.5×10^{-5} mbar. La presión típica en la cámara de ionización fue de 1×10^{-6} mbar.

El esquema global del experimento puede verse en la Figura 3.4. En estos experimentos se ha dispuesto de dos pulsos láser de femtosegundos (pulsos de bombeo y sonda) a los que se ha añadido un tercer pulso láser de picosegundos (pulso de control), pudiéndose variar el retardo temporal entre ellos de manera independiente. La sincronización de estos tres pulsos, con precisión en la escala de los femtosegundos, exige que todos provengan de la misma fuente láser y que los retrasos entre ellos sean de tipo óptico, lo cual se consigue mediante la incorporación de dos líneas de retardo controladas con motores paso a paso en los caminos ópticos de los haces de control y de sonda.

En el montaje óptico utilizado el pulso láser de bombeo ha sido un pulso de 201.2 nm que excita las moléculas de CH_3I en su segunda banda de absorción, o banda B. El pulso láser de sonda ha sido sintonizado a 333.5 nm (ionización multifotónica resonante del fragmento metilo) y el de control ha sido un pulso láser de 804 nm. Como puede verse en la Figura 3.4, la salida del amplificador regenerativo *Spitfire Pro* es dividida en dos brazos mediante un divisor de haz (DH_1) 50:50. Uno de los brazos de 1.5 mJ/pulso bombea al amplificador óptico paramétrico (OPA), cuya salida, centrada a 333.5 nm, es dirigida hasta la línea de retardo LR_1 y, posteriormente, al espejo final E. El otro brazo de 1.5 mJ/pulso es dividido nuevamente por otro divisor de haz (DH_2) 60:40. El brazo de 0.9 mJ/pulso entra en el sistema de generación del tercer y cuarto armónicos (3ω y 4ω), donde se generan los pulsos láser ultravioleta de 201.2 nm, cuya salida es finalmente conducida hasta un espejo dicróico (D_1). El brazo de 0.6 mJ/pulso se dirige a un sistema de elongación temporal de pulsos constituido por un par de redes de difracción (G_1 y G_2) que se describirá más adelante. Se ha estimado que la eficiencia de este dispositivo se sitúa en torno al 50%, de modo que a la salida se obtiene un pulso de 804 nm de unos 350 μJ /pulso, pero de anchura temporal de varios picosegundos, que se dirige hacia el espejo dicróico final D_2 . Después de los espejos dicróicos los tres láseres son recombinados y enfocados por medio de una lente (L) de 25 cm de distancia focal en el interior de la cámara de ionización a través de una ventana de cuarzo. Existen dos telescopios (TS_1 y TS_2), uno en el camino del haz de bombeo y otro en el camino del haz de control, con el fin de compensar la aberración cromática de la lente y hacer coincidir los planos focales de los tres haces tras la lente de 25 cm. El foco de los haces láser debe situarse en el centro geométrico entre las placas extractora y repulsora del espectrómetro de masas por tiempo de vuelo de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones o fotoelectrones, de manera que atraviese la región donde llega el haz molecular. Para encontrar esta situación, se suele

buscar la máxima señal procedente de la ionización multifotónica de la molécula objeto de estudio con el láser de sonda, ajustando así la posición de la lente de 25 cm situada sobre una plataforma micrométrica. Una vez encontrada, se optimiza el solapamiento de los otros dos haces con el haz de sonda. El procedimiento para encontrar el mejor solapamiento espacial entre los haces es el mismo que el descrito en la sección anterior. La polarización lineal de los tres láseres involucrados en este experimento es horizontal y paralela al plano del detector, garantizando la simetría cilíndrica necesaria para poder aplicar la transformada inversa de Abel en el procedimiento de reconstrucción de las imágenes.

La línea de retardo LR_1 ha sido descrita en la Sección 3.1.2. La línea de retardo LR_2 se controla también mediante un motor paso a paso¹¹. Esta plataforma¹² puede desplazarse un total de 30 cm, pero teniendo en cuenta que el camino óptico que recorre la luz en la línea de retardo es de ida y vuelta, el desplazamiento real es de 60 cm y, por tanto, el máximo tiempo de retraso que se puede conseguir es de 2 ns.

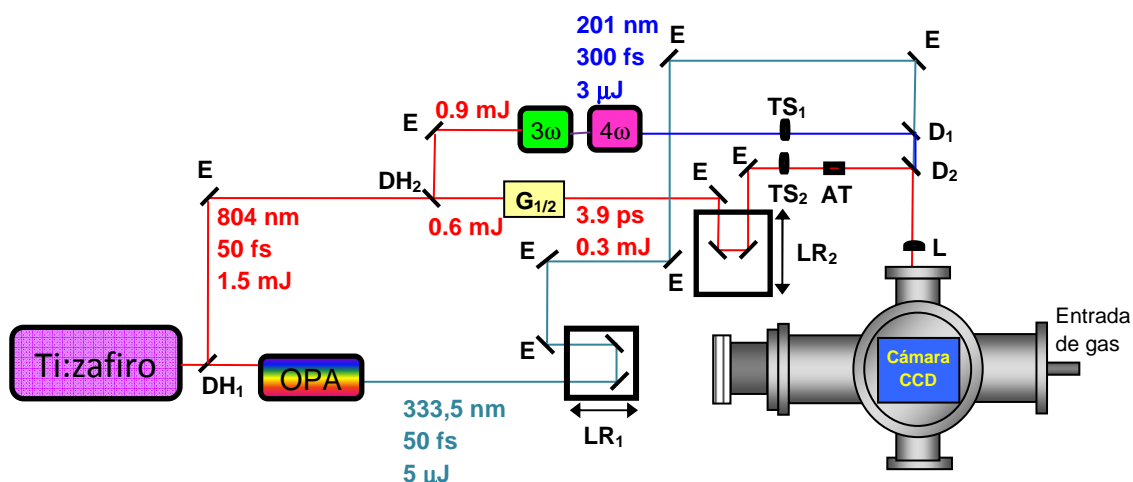


Figura 3.4: Representación esquemática del montaje óptico empleado en los experimentos de control de la predisociación del CH_3I con pulsos láser de femtosegundos y cartografía de velocidades con imágenes de iones. En la parte izquierda se encuentra representado el sistema láser de femtosegundos, el amplificador óptico paramétrico (OPA) y el generador de tercer y cuarto armónicos, 3ω y 4ω . En la zona central de la figura puede verse el esquema del montaje óptico empleado para la manipulación de los haces láser de diferentes longitudes de onda, siendo: DH, divisores de haz; D, espejos dicróicos; E, espejos; TS, telescopio; AT, atenuador de potencia; LR, línea de retardo y L, lente final de entrada a la cámara. La máquina de haces moleculares donde se encuentra instalada la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones se distingue en la zona inferior derecha de la figura. El sistema de detección de iones (tubo de vuelo, MCP, pantalla de fósforo y cámara CCD) se encuentran en disposición perpendicular al papel y a la entrada de gas (off-axis).

El objetivo fundamental del presente trabajo ha sido modificar la dinámica cuántica del proceso de predisociación del CH_3I en el nivel vibracional fundamental del estado de Rydberg 3R_1 de la banda B. Estudios previos en nuestro grupo [127,128,129], han proporcionado la medida del tiempo de vida de este estado, encontrándose tiempos de predisociación del orden del picosegundo ($\tau = 1.5 \pm 0.1$ ps). El esquema de control del proceso

¹¹ Newport. Mod M-UTM150cc.1 motor UE33cc

¹² Newport. Mod SMC 100

3.1 CONDICIONES DE LOS HACES MOLECULARES Y MONTAJES ÓPTICOS

de predisociación, que se describirá más adelante, está basado en la presencia de un pulso láser intenso durante el tiempo de reacción, y, por lo tanto, ha resultado imperativo disponer de un pulso de control cuya anchura temporal sea de varios picosegundos.

Para producir un pulso de picosegundos centrado a 804 nm se ha montado un dispositivo que hace uso del ancho espectro de los pulsos de femtosegundos para producir el efecto de alargamiento temporal. Este tipo de dispositivos, conocidos como alargadores de pulso (en inglés *pulse stretchers*), pueden construirse empleando redes de difracción, prismas u otros elementos dispersivos.

Uno de los esquemas es el propuesto originalmente por Treacy [130] en 1969, quien demostró que un par de redes de difracción pueden disponerse de forma tal que los componentes de mayor frecuencia de la luz (azul) son enviados a través del estirador por un camino más corto que los componentes de menor frecuencia (rojo), produciendo una separación temporal entre ellos a la salida del dispositivo. Además, este autor incluyó en el dispositivo un espejo para que la luz pudiese pasar dos veces por el sistema de redes, consiguiendo de esta forma duplicar la dispersión introducida. La fase espectral generada viene dada por:

$$\phi(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} \left(\frac{G}{\cos \theta_i} \right) (\cos \theta_i - \cos \theta_r(\omega)) \quad (3.3)$$

donde G es la distancia entre las redes y θ_i y θ_r son los ángulos de incidencia y de difracción, respectivamente.

En el presente trabajo de Tesis Doctoral hemos montado el dispositivo que aparece representado esquemáticamente en la Figura 3.5, que es análogo al propuesto por Treacy [130], empleando un par de redes de difracción recubiertas de oro, de la firma *Edmund Optics*, y que presentan una densidad de líneas relativamente alta (1200 l/mm), lo que corresponde a un paso d de 833 nm entre líneas. De esta forma, las distintas longitudes de onda se separan angularmente a lo largo de una línea horizontal.

La fase espectral en pulsos de femtosegundos se puede desarrollar como una serie de Taylor [131,132], en torno a la frecuencia central del espectro, ω_0 , según:

$$\phi(\omega) = \sum \frac{\phi^{(n)}(\omega_0)}{n!} (\omega - \omega_0)^n \quad (3.4)$$

donde $\phi^{(n)}(\omega_0)$ es la derivada de orden n de $\phi(\omega)$ y se denomina orden n de la fase espectral.

Para calcular el ensanchamiento temporal obtenido con este tipo de dispositivo, se pueden considerar en una primera aproximación únicamente los dos primeros términos de la serie de Taylor, que se conocen como dispersión de velocidad de grupo (del inglés, *Group Velocity Dispersion*) y dispersión de tercer orden (TOD, del inglés *Third Order Dispersion*). La GVD produce un ensanchamiento temporal simétrico, mientras que la TOD es responsable de la asimetría del pulso, generando pre- y post-pulsos. De la segunda derivada de la fase respecto a la frecuencia, se obtiene la GVD, según:

$$\frac{\delta^2 \phi}{\partial \omega^2} = \frac{-4\pi^2 Gc}{\omega^3 d^2 \cos^3(\theta_r(\omega))} \quad (3.5)$$

donde d es la distancia entre dos surcos consecutivos en las redes. Como puede observarse, el signo de la GVD es negativo. Se definen GVD y TOD negativas cuando, como es el caso, el frente del pulso es azul.

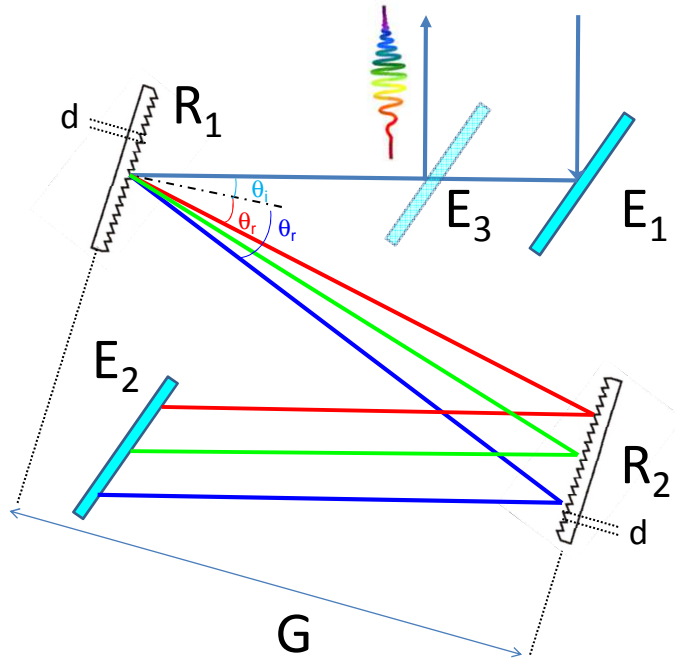


Figura 3.5: Representación esquemática del sistema experimental empleado en los experimentos de control de la predisociación del CH_3I para la generación de pulsos láser de picosegundos. Dicho dispositivo consta de un par de redes de difracción recubiertas en oro de la firma Edmund Optics ($R_{1/2}$) y tres espejos ($E_{1/2/3}$).

En la Figura 3.6 se incluye una foto del sistema experimental dispuesto en el laboratorio para la generación de pulsos de anchura temporal de picosegundos.

El campo eléctrico asociado a un pulso láser puede expresarse, en el dominio espectral $E(\omega)$, como el producto de la amplitud espectral (valor real) $A(\omega)$ por un término exponencial imaginario que contiene la fase espectral $\phi(\omega)$, $E(\omega) = A(\omega)e^{-i\phi(\omega)}$.

La transformada inversa de Fourier permite reconstruir el campo en el dominio temporal $E(t)$ a partir de su descripción espectral $E(\omega)$, según:

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (3.6)$$

De esta forma, conociendo los valores de amplitud y fase espectral podemos calcular el ensanchamiento temporal obtenido al hacer pasar el pulso láser fundamental de 804 nm (50 fs) por el alargador de pulsos representado en la Figura 3.6.

3.1 CONDICIONES DE LOS HACES MOLECULARES Y MONTAJES ÓPTICOS

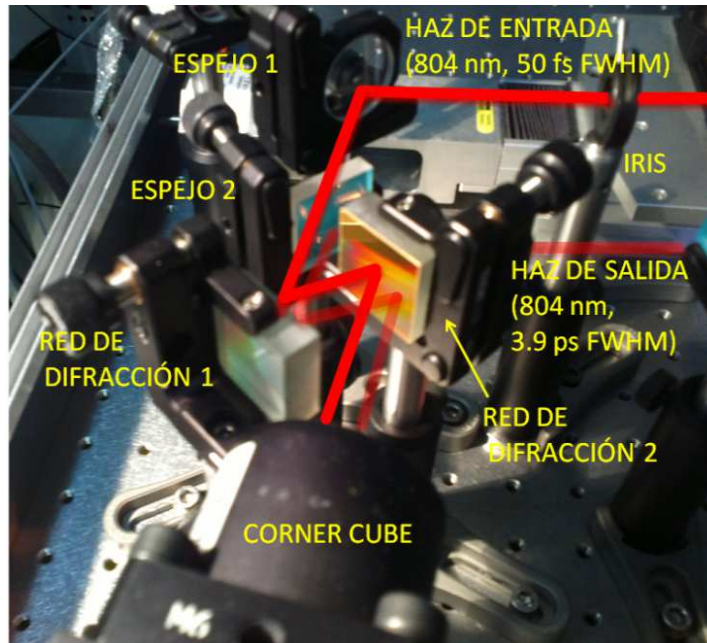


Figura 3.6: Fotografía del montaje del estirador de pulsos láser de femtosegundos a picosegundos, donde pueden verse los distintos componentes. Las líneas rojas indican el camino óptico que recorre el láser en el montaje.

La amplitud $A(\omega)$ es fácilmente accesible experimentalmente, pudiendo medirse de manera directa el valor $A^2(\omega)$ por medio de un espectrómetro. Sin embargo, la medida de la fase espectral no es sencilla, ya que no existen dispositivos capaces de resolver las oscilaciones del campo eléctrico con frecuencias tan altas como 10^{15} Hz, y se requiere el uso de procesos no lineales.

Los pulsos de salida del alargador de pulsos no son susceptibles de ser caracterizados con el autocorrelador descrito en el capítulo anterior. Por lo tanto, se ha desarrollado, durante este trabajo, un sistema basado en procesos ópticos no lineales de tipo *DazScope*, similar al de la firma *Fastlite* [133,134].

Para caracterizar un pulso a través de la técnica *DazScope* es preciso contar con un dispositivo bien caracterizado que genere fases cuadráticas aplicadas sobre el pulso láser de entrada. Tras aplicar una determinada fase, se hace incidir el haz sobre un cristal doblador de frecuencia, y el segundo armónico generado se mide con un espectrómetro. El esquema se muestra en la Figura 3.7. Para la caracterización completa es preciso realizar un barrido del coeficiente de orden 2 de la serie de Taylor de la función de la fase (fase cuadrática, ϕ_2), y medir los espectros correspondientes de la señal del segundo armónico generado. Este conjunto de espectros de segundo armónico en función de la fase cuadrática aplicada sobre el pulso puede representarse en forma de mapa, que llamaremos mapa *Dazscope*. El generador de fase cuadrática ha sido en nuestro caso un generador acusto-óptico *Dazzler*¹³.

¹³ *HR-800 Fastlite*

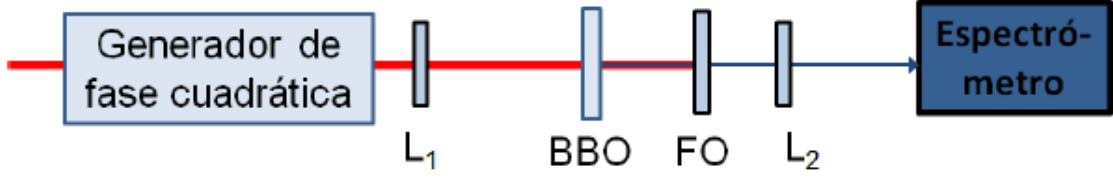


Figura 3.7: Diagrama óptico del sistema DazScope. L, lente; BBO, cristal generador de segundo armónico; FO, filtro óptico (absorbe la radiación residual de 804 nm). La caja "Generador de fase cuadrática" es un Dazzler.

La medida se puede describir matemáticamente según la fórmula:

$$S(\omega, \phi_2) = \left| \int E_{\phi_2}(\omega') E_{\phi_2}(\omega' - \omega) d\omega' \right|^2 \quad (3.7)$$

donde ω es la frecuencia y E_{ϕ_2} es el campo eléctrico a la salida del generador de fase cuadrática ($E_{\phi_2}(\omega) = E(\omega) e^{i\frac{\phi_2}{2}(\omega - \omega_0)^2}$).

A continuación se muestran simulaciones de mapas *DazScope* [135] para pulsos centrados a 800 nm y de anchura a mitad de altura de 30 nm con distintas fases espectrales. La Figura 3.8a es el resultado de la traza *DazScope* en el caso de un pulso limitado por transformada de Fourier (FTL) con forma lorentziana con $\phi_2 = 0 \text{ fs}^2$. Como puede verse, el mapa *DazScope* contiene los espectros de segundo armónico en función de la fase cuadrática aplicada externamente. Los valores máximos de segundo armónico se encuentran para una fase externa aplicada de 0 fs^2 . A modo de comparación, las Figuras 3.8b y 3.8c muestran las trazas obtenidas con pulsos con fases cuadráticas $\phi_2 = 500 \text{ fs}^2$ y $\phi_2 = -500 \text{ fs}^2$, respectivamente. La forma en estos dos últimos casos es idéntica a la de la traza correspondiente al pulso FTL, siendo la única diferencia el desplazamiento horizontal hacia la izquierda o derecha del centro de la traza.

En la Figura 3.9a se muestra la simulación del mapa obtenido al introducir en el pulso una fase cúbica $\phi_3 = 20000 \text{ fs}^3$. En el panel de la izquierda podemos observar post-pulsos en la intensidad temporal del láser y en el panel de la derecha se observa una traza con forma alargada en diagonal en el espacio frecuencia-fase. En la Figura 3.9b observamos la simulación obtenida al introducir una fase de orden 4 igual a $\phi_4 = 8 \cdot 10^5 \text{ fs}^4$.

3.1 CONDICIONES DE LOS HACES MOLECULARES Y MONTAJES ÓPTICOS

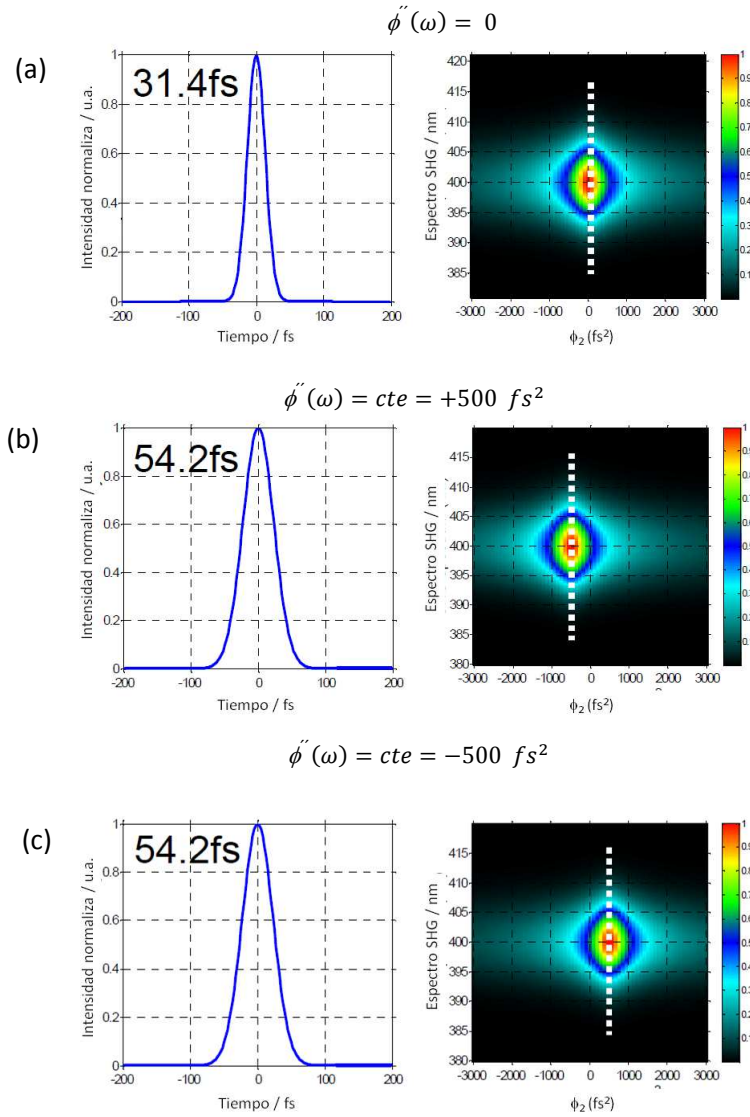


Figura 3.8: Simulaciones de la intensidad temporal del láser y del mapa de intensidad de la señal de segundo armónico en función de la frecuencia y de la fase cuadrática aplicada. (a) Pulso FTL. (b) Pulso con una fase cuadrática de $+500 \text{ fs}^2$. (c) Pulso con una fase cuadrática de -500 fs^2 .

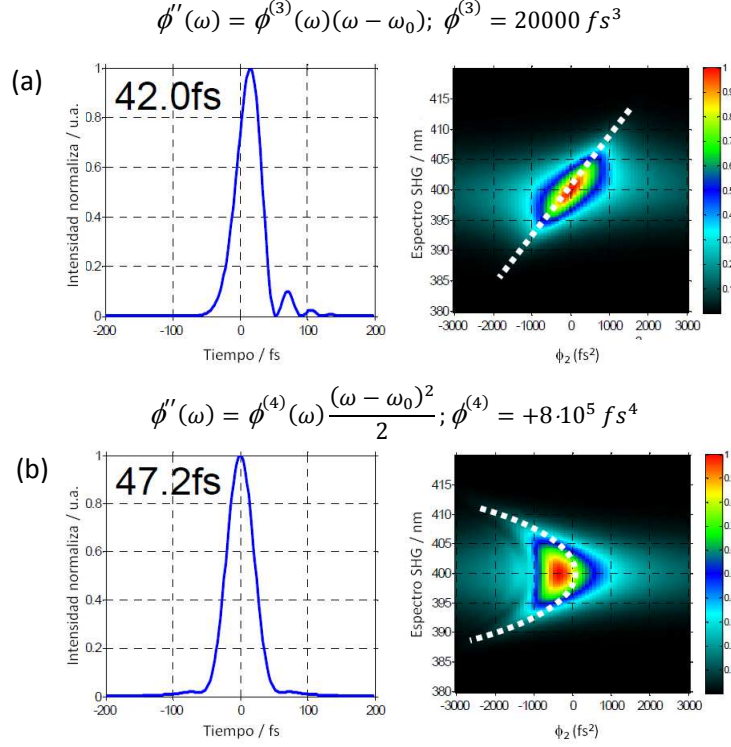


Figura 3.9: Simulaciones de la intensidad temporal del láser y del mapa de intensidad de la señal de segundo armónico en función de la frecuencia y de la fase cuadrática aplicada. (a) Pulso con una fase cúbica de $+20000 \text{ fs}^3$. (b) Pulso con una fase de cuarto orden de $+8 \cdot 10^5 \text{ fs}^4$.

Como puede observarse en los mapas de las Figuras 3.8 y 3.9, el método *DazScope* permite apreciar de manera intuitiva la existencia de órdenes superiores en el pulso láser. La Figura 3.10a muestra el mapa *DazScope* experimental obtenido para un pulso procedente del *Spitfire Pro* centrado a 804 nm, tras atravesar el alargador temporal formado por las dos redes de difracción. Es claro que en este caso el mapa está centrado en valores positivos de la fase cuadrática, que es lo esperado, dado que aplicamos una fase cuadrática negativa importante en el alargador del pulso. Además, no parece que la traza esté inclinada en el espacio frecuencia-fase, lo que indica que la fase cúbica que pudiera presentar el pulso es despreciable.

A partir del valor de la fase cuadrática (ϕ_2) que se obtiene del desplazamiento horizontal de la traza de la Figura 3.10a y los valores de la longitud de onda central (λ_0) y anchura espectral ($\Delta\lambda$) del láser, medidos con un espectrómetro de fibra a la entrada del alargador, se puede calcular el ensanchamiento temporal que produce este dispositivo [131]:

$$\Delta t_e = k \frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda c} \quad (3.8)$$

$$\Delta t_s = \frac{\sqrt{\Delta t_e^4 + 16(\ln 2)^2 \phi_2^2}}{\Delta t_e} \quad (3.9)$$

donde Δt_e , λ_0 y $\Delta\lambda$ son los valores de la duración temporal, la longitud de onda central y la anchura espectral del pulso a la entrada del alargador, k es una constante que depende del

3.1 CONDICIONES DE LOS HACES MOLECULARES Y MONTAJES ÓPTICOS

perfil espectral del pulso ($k=0.441$ para pulsos gaussianos), c es la velocidad de la luz, ϕ_2 es la fase cuadrática y Δt_s es la duración temporal del pulso tras atravesar el alargador.

En la Tabla 3.1 se recogen las características del pulso a la entrada del alargador, el valor de la fase cuadrática que introducen las redes de difracción en el pulso y la duración temporal del pulso de salida.

Tabla 3.1: Características de los pulsos procedentes del amplificador Spitfire Pro a la entrada y a la salida del alargador de pulsos. El valor de Δt_e (FWHM; anchura a mitad de altura) corresponde a la duración del pulso si fuese limitado por transformada de Fourier y de forma gaussiana. El valor de Δt_s (FWHM; anchura a mitad de altura) corresponde a la duración del pulso con fase cuadrática negativa y de forma gaussiana.

λ_0 / nm	$\Delta\lambda / \text{nm}$	$\Delta t_e / \text{fs}$	ϕ_2 / fs^2	$\Delta t_s / \text{fs}$
804	22	45	-65000	3900

Además, para poder obtener la información de la fase y de la amplitud espectral a partir del mapa bidimensional, se ha empleado el ajuste de tipo Levenberg-Marquardt multidimensional [128] con un funcional de acuerdo con la ecuación (3.7). Los parámetros de ajuste son la amplitud espectral ($|E(\omega_i)|$) y la segunda derivada de la fase espectral ($\phi_2(\omega_i)$) para cada intervalo de frecuencia. Las Figuras 3.10b y 3.10c muestran, respectivamente, la intensidad temporal correspondiente y las características espectrales del pulso láser obtenidas de esta forma.

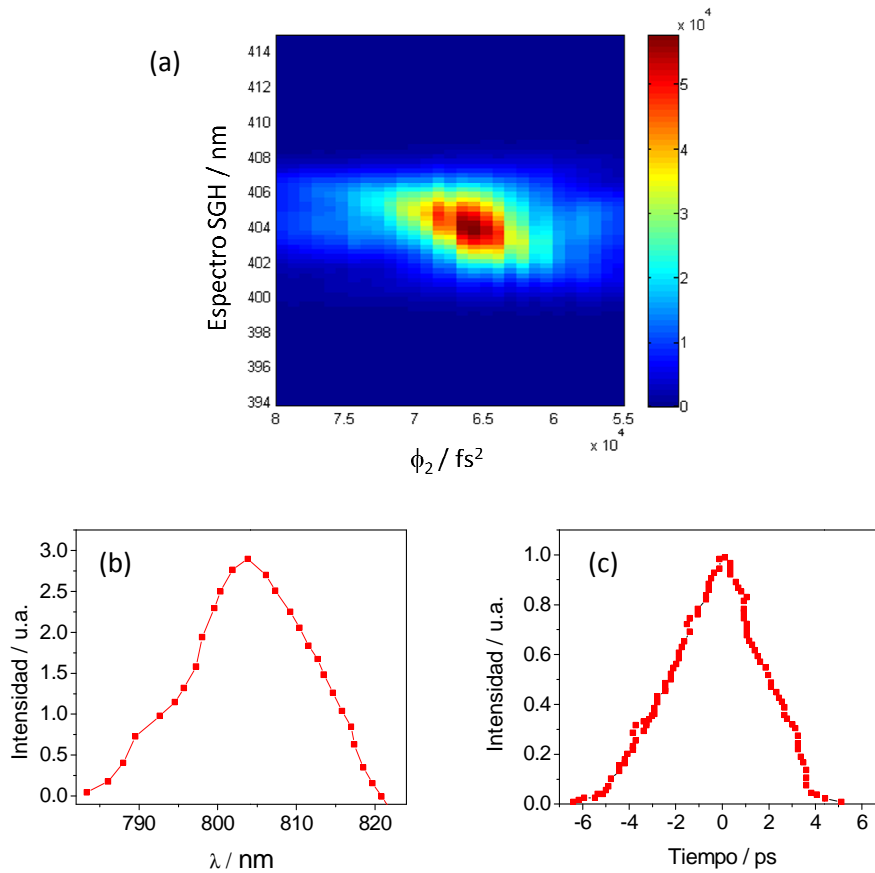


Figura 3.10: (a) Mapa de intensidad de la señal de segundo armónico del pulso de control alargado en función de la longitud de onda y de la fase cuadrática aplicada, (b) intensidad espectral del pulso láser, (c) intensidad temporal del pulso láser.

3.2 Determinación de la intensidad de los pulsos láser de femtosegundo

En las Secciones 4.1 y 4.3, en las que se estudian procesos derivados de la interacción de las moléculas con pulsos láser intensos centrados a 804 nm, resulta de vital importancia determinar experimentalmente la intensidad de los pulsos láser empleados.

La intensidad viene dada por:

$$I = \frac{E}{\pi \phi^2 \Delta t} \quad (3.10)$$

donde E es la energía por pulso, Δt es la duración del pulso láser y ϕ es el radio del haz láser en el foco.

La energía y la duración temporal del pulso láser de 804 nm son magnitudes fácilmente medibles por medio de medidores de energía y autocorreladores comerciales, mencionados en el Capítulo 2. En esta sección se describirán los métodos experimentales empleados para conocer con la mayor precisión posible el tamaño focal del láser de 804 nm en la zona de interacción con el haz molecular, después de ser enfocado con la lente de 25 cm, lo que es imprescindible para estimar su intensidad.

En los experimentos de explosión coulombiana descritos en la Sección 4.1, se ha empleado la metodología descrita en la Ref. [136], que se basa en la realización de una serie de experimentos de ablación láser sobre una oblea de Si. Se irradia el material con pulsos láser centrados a 804 nm y con diferentes energías, después de atravesar una lente de 25 cm de distancia focal, similar a la lente final situada a la entrada de la cámara de la máquina de haces moleculares, y colocando la oblea de Si a la misma distancia de la lente a la que habitualmente se encuentra el haz molecular. En la Figura 3.11 se representa un esquema simplificado del experimento.

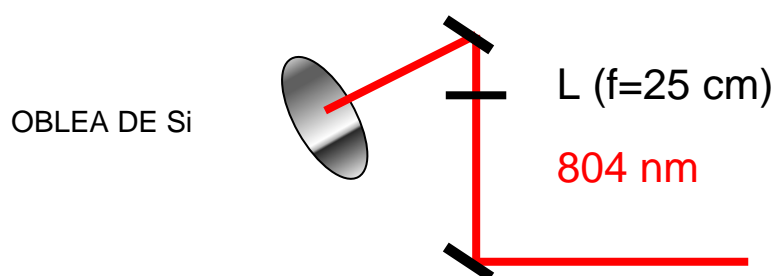


Figura 3.11: Representación esquemática del sistema experimental empleado en los experimentos de ablación láser de obleas de Si con pulsos láser de femtosegundos.

Como consecuencia de la irradiación a distintas energías se generan en el material una serie de cráteres cuyo diámetro depende de la energía por pulso empleada. El diámetro de dichos cráteres se mide por medio de un microscopio óptico.

3.2 DETERMINACIÓN DE LA INTENSIDAD DE LOS PULSOS LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

La ecuación que relaciona el diámetro de los cráteres generados en el proceso de ablación con la intensidad del láser, en el caso de haces gaussianos, puede expresarse como:

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln \left(\frac{\phi_0}{\phi_{th}} \right) \quad (3.11)$$

donde D es el diámetro de la marca en la oblea de Si, ω_0 el tamaño focal del láser empleado, ϕ_0 la fluencia de dicho láser y ϕ_{th} el umbral de ablación del Si.

A su vez, la fluencia del láser puede expresarse como:

$$\phi_0 = \frac{2E_{pulso}}{\pi\omega_0^2} \quad (3.12)$$

de forma que, combinando las ecuaciones (3.11) y (3.12) obtenemos que:

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln \left(\frac{2E_{pulso}}{\phi_{th} \pi\omega_0^2} \right) \quad (3.13)$$

donde la energía por pulso se expresa en μJ , el umbral de ablación del Si en $\mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ y tanto el tamaño de foco como el diámetro del cráter se expresan en μm .

Aplicando logaritmos neperianos obtenemos:

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln(2E_{pulso}) - 2\omega_0^2 \ln(\phi_{th} \pi\omega_0^2) \quad (3.14)$$

Por tanto, ajustando a una recta los valores de D^2 obtenidos frente a $\ln(2E_{pulso})$, podemos obtener el tamaño focal del láser a partir de la pendiente de la recta resultante.

La Figura 3.12 es una fotografía de la oblea de Si una vez irradiada con varias energías por pulso según se indica.

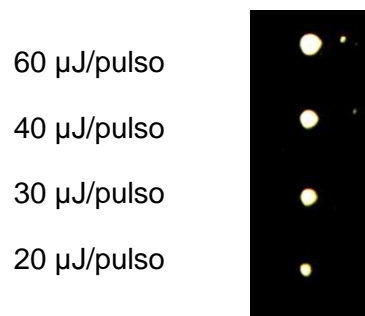


Figura 3.12: Fotografía tomada a la oblea de Si después de la irradiación con $N=100$ pulsos láser de 804 nm a 20, 30, 40 y 60 μJ por pulso. Nótese como el diámetro de los cráteres generados aumenta a medida que lo hace la energía del láser. El diámetro de dichos cráteres fue medido por medio de un microscopio óptico.

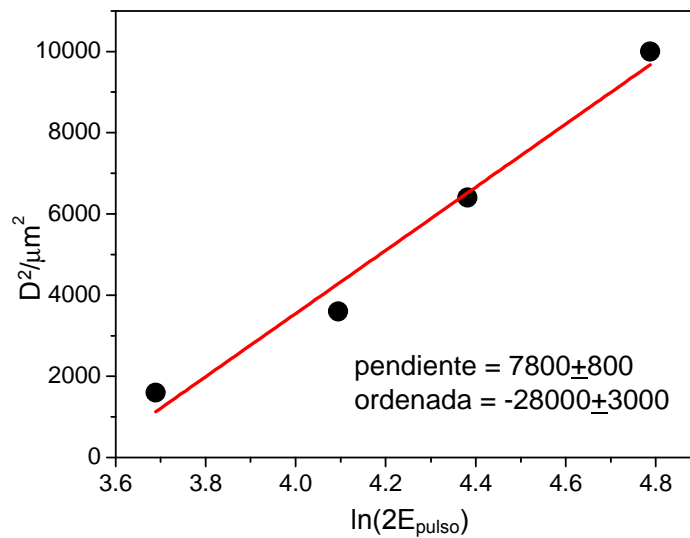
En la Tabla 3.2 se muestran los valores del diámetro del cráter para distintos valores de energía por pulso, así como las transformaciones pertinentes de los datos para poder ajustarlos a una recta según la ecuación (3.14).

Tabla 3.2: Diámetro de los cráteres generados en la oblea de Si al irradiar con pulsos láser de femtosegundos centrados a 804 nm con diferentes energías por pulso.

Energía (E) ($\mu\text{J}/\text{pulso}$)	$\ln(2E_{\text{pulso}})$	Diámetro del cráter (D) (μm)	D^2 (μm^2)
20	3.7	≤ 20	400
30	4.1	40	1600
40	4.4	60	3600
60	4.8	100	10000

La recta que se obtiene al ajustar los valores de D^2 frente a $\ln(2E)$ se muestra en la Figura 3.13. A partir del valor de la pendiente se obtiene el tamaño focal, que resulta ser $\omega_0 = 62 \pm 2 \mu\text{m}$.

Conociendo el tamaño de foco, el valor de la ordenada en el origen proporciona el umbral de ablación del Si, según la ecuación (3.14), para el cual obtenemos un valor de $\phi_{th} = (2.8 \pm 1.6) \times 10^{-3} \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$, que coincide satisfactoriamente con el valor reportado en la literatura de $\approx 0.2 \text{ J}/\text{cm}^2$ [137].

**Figura 3.13:** Representación de D^2 frente a $\ln(2E_{\text{pulso}})$ para diferentes energías por pulso. La línea roja es el mejor ajuste lineal, del cual obtenemos los valores del tamaño de foco y fluencia umbral según la ecuación (3.14).

En los experimentos de control descritos en la Sección 4.3, como método alternativo de medida de la cintura del láser, recurrimos a la medida directa en la región focal por medio de una cámara CCD, de la marca comercial *Thorlabs* de tamaño de píxel conocido. Para ello, se coloca una cuña entre la lente final de entrada ($f=25 \text{ cm}$) y la ventana de cuarzo de entrada a la cámara de ionización. El haz de 804 nm reflejado por la primera cara de la cuña se dirige a la cámara situada en una pletina de traslación a unos 25 cm de la cuña, siendo esta situación una reproducción de la zona de interacción láser-materia dentro de la cámara de ionización. Para no dañar la cámara se atenúa el haz láser de 804 nm con varios filtros (*Thorlabs FEL0800*), siendo la OD (del inglés, *Optical density*) total igual a 6.2. El radio del haz en el punto focal se ha estimado en $33 \pm 4 \mu\text{m}$ (valor promedio de un conjunto de diez medidas).

3.3 CALIBRADO DE LAS IMÁGENES DE IONES Y FOTOELECTRONES

La discrepancia entre los tamaños de los focos encontrados no se debe únicamente a la diferencia en la metodología empleada. Como se ha visto en la Sección 3.1.3, los pulsos láser de 804 nm en el experimento de control de la predisociación electrónica por efecto Stark, atraviesan un telescopio que aumenta 1.5 veces el tamaño del haz láser, reduciendo, por consiguiente, su tamaño focal. Se puede decir que ambas metodologías presentan resultados que aun no siendo compatibles dentro de su intervalo de error se aproximan bastante.

Conociendo el tamaño del *spot* del láser de 804 nm en la región focal, podemos calcular la intensidad para cualquier valor de energía por pulso haciendo uso de la ecuación (3.10).

3.3 Calibrado de las imágenes de iones y fotoelectrones

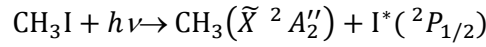
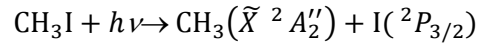
En esta sección se describen los métodos empleados para la calibración del cartógrafo de velocidades, esto es, para obtener la relación entre las distancias al centro de la imagen a las que se detectan las partículas cargadas y sus velocidades en origen. Para los experimentos que se recogen en esta Tesis Doctoral se han empleado dos métodos de calibración del cartógrafo de velocidades dependiendo de si se detectan iones o fotoelectrones.

Para la calibración del cartógrafo de velocidades con imágenes de iones, se ha obtenido la relación entre la posición a la que aparecen los iones detectados (en píxeles) y su velocidad o energía cinética, a partir de la realización de un experimento de fotodisociación molecular de CH_3I en la banda A a 268 nm con detección resonante de fragmentos iónicos $\text{CH}_3(\nu=0)$ a 333.5 nm mediante un esquema REMPI (2+1) a través del estado Rydberg $3p_z$, ya que la energía cinética con la que son eyectados los fragmento metilo que correlacionan con $I(^2P_{1/2})$ y $I(^2P_{3/2})$ está perfectamente caracterizada por experimentos realizados con pulsos láser de nanosegundos [138].

A la hora de la realización del experimento, hemos de garantizar que nos encontramos en condiciones de cartografía de velocidades, para lo cual se requiere la monitorización del ión padre, CH_3I^+ . En la configuración fuera de eje, la imagen de CH_3I^+ debe ser idealmente una línea recta, que tendrá que ser lo más estrecha posible bajo las condiciones de cartografía de velocidades. La imagen del ión padre es una línea debido a la distribución de la componente de velocidad inicial de la molécula en el haz molecular en la dirección de propagación de éste. Como ya hemos indicado anteriormente, la relación de voltajes adecuada es $V_{\text{extractora}}/V_{\text{repulsora}}=0.76$, siendo $V_{\text{repulsora}}=5200$ V, aunque los valores de los voltajes han de optimizarse en cada sesión de laboratorio, ya que las condiciones de cartografía de velocidades son muy sensibles al alineamiento de los láseres, y éste puede variar ligeramente de un día a otro.

La Figura 3.14 muestra las imágenes medida e invertida (mediante el programa pBasex [34] del fragmento $\text{CH}_3(\nu=0)$, procedente de la fotodisociación de CH_3I a 268 nm.

La fotodisociación molecular de CH_3I presenta dos canales de fotodisociación para la banda A:



que difieren en la excitación espín-órbita del átomo de I resultante. Debido a la considerable separación energética entre los dos estado espín-órbita del yodo (0.943 eV), los canales presentan energías disponibles y, por tanto, velocidades de los fragmentos muy diferentes [126,139,140,141]. Como ya se vio en la Sección 1.2, suponiendo que la molécula padre carece de excitación vibracional o rotacional, la energía traslacional para el fragmento CH_3^+ en el centro de masas (CM) se calcula como:

$$E_t = \frac{m_I}{m_{\text{CH}_3\text{I}}} (h\nu - D_0) \quad (3.15)$$

donde $h\nu = 4.63 \text{ eV}$ para un fotón de 268 nm y $D_0 = 2.41 \pm 0.03 \text{ eV}$ [126], [141].

Para el canal que correlaciona con $\text{I}^*({}^2 P_{1/2})$, hay que modificar la ecuación anterior, pues hay que sustraer a la E_{dis} el valor del acoplamiento espín-órbita del $\text{I}({}^2 P)$; $E_{\text{so}} = 0.943 \text{ eV}$.

$$E_t = \frac{m_I}{m_{\text{CH}_3\text{I}}} (h\nu - D_0 - E_{\text{so}}) \quad (3.16)$$

De esta forma, la energía traslacional del fragmento CH_3^+ para el canal indicado en la ecuación (3.16), $\text{CH}_3(v=0) + \text{I}^*({}^2 P_{1/2})$, es 1.14 eV, mientras que para el canal indicado en la ecuación (3.15), $\text{CH}_3(v=0) + \text{I}({}^2 P_{3/2})$, es de 1.98 eV. Estas dos energías corresponden al anillo más interno y más externo de la imagen de la Figura 3.14b, respectivamente. El anillo intermedio de la imagen corresponde al canal $\text{CH}_3(v_1=1) + \text{I}({}^2 P_{3/2})$ [123].

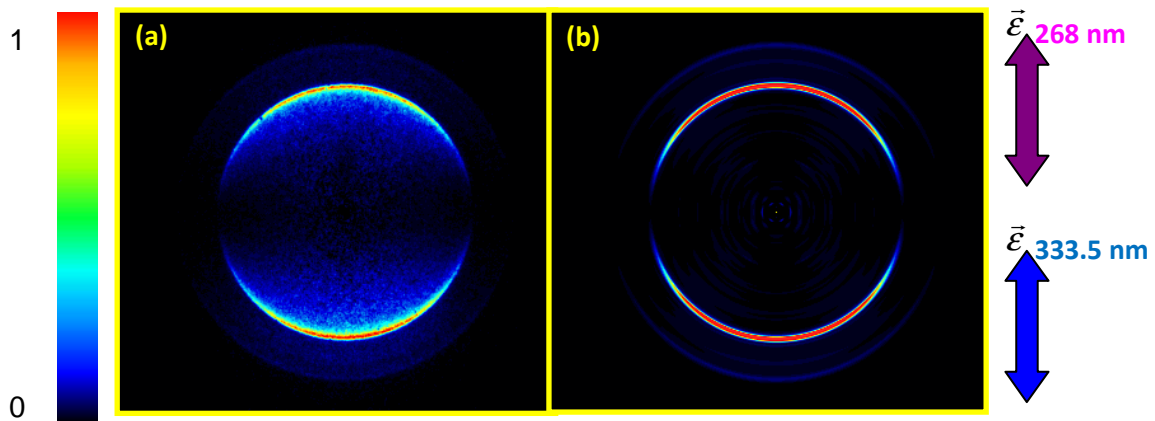


Figura 3.14: (a) Imagen medida del fragmento $\text{CH}_3(v=0)$ correspondiente a la fotodisociación del CH_3I con un pulso láser de femtosegundos de 268 nm. Los fragmentos $\text{CH}_3(v=0)$ formados se ionizan con un segundo pulso láser de femtosegundos de 333.5 nm mediante un esquema REMPI (2+1) a través del estado Rydberg $3p_z$. (b) Imagen invertida mediante el programa pBasex. Las imágenes se muestran en falso color, indicando la intensidad relativa de cada color en la parte izquierda en escala de 0 a 1. A la derecha de las imágenes se muestra la dirección de polarización de los haces de bombeo y sonda respecto a las imágenes. El retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 5 ps.

3.3 CALIBRADO DE LAS IMÁGENES DE IONES Y FOTOELECTRONES

Invirtiendo las imágenes mediante transformada inversa de Abel haciendo uso del programa pBasex [34], y realizando posteriormente una integración angular de la imagen invertida, podemos obtener la distribución de fragmentos $\text{CH}_3(\nu=0)$ en función de la distancia al centro de la imagen, en unidades de píxeles de la cámara. Esta distribución se muestra en la Figura 3.15a, en la que se aprecian los tres picos correspondiente a los anillos y/o canales anteriormente descritos.

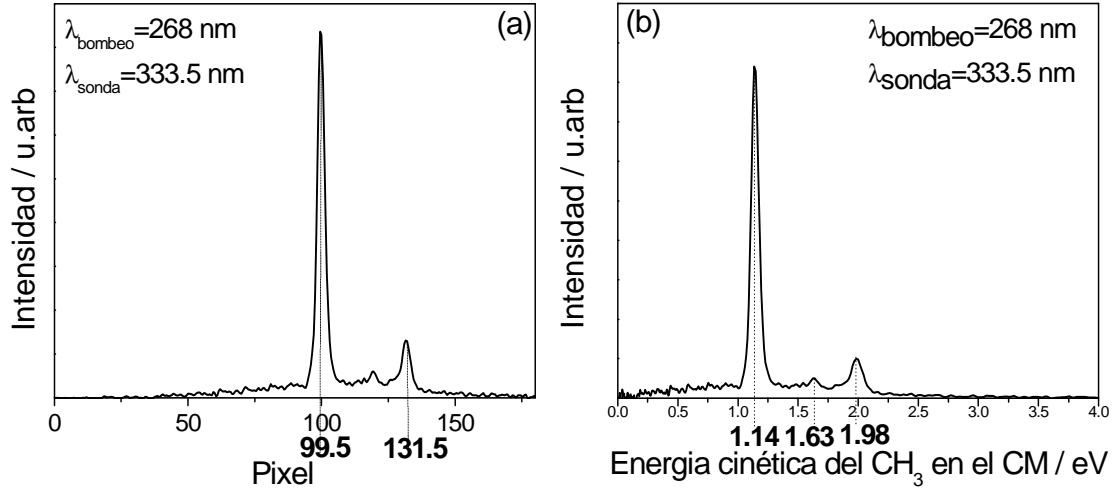


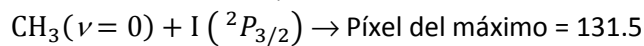
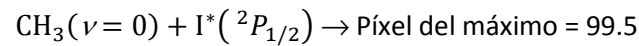
Figura 3.15: (a) Distribución espacial de fragmentos CH_3 obtenida por integración angular de la imagen invertida de la Figura 3.14b. Los tres picos que aparecen en la distribución corresponden a los canales de fotodisociación indicados en el texto. (b) Distribución de energía cinética en el centro de masas de los fragmentos CH_3 correspondientes a la imagen de la Figura 3.14b, una vez realizado el calibrado del cartógrafo de velocidades.

La relación entre la energía traslacional y el número de píxeles que hay desde el centro a cualquier punto de la imagen queda recogida en la ecuación

$$E_t^{\text{CH}_3(\nu=0)} = k \cdot Px^2 \quad (3.17)$$

donde k es la constante de calibración, independiente de la masa y proporcional a la carga [126].

Se puede determinar el valor de Px que se corresponde con el máximo de los picos de la distribución de los fragmentos en la Figura 3.15a:



La ecuación (3.17) puede también expresarse como $\sqrt{E_t^{\text{CH}_3(\nu=0)}} = \sqrt{k} \cdot Px$, pudiéndose obtener una recta de calibrado representando $\sqrt{E_t^{\text{CH}_3(\nu=0)}}$ frente a Px , e incluyendo el punto $E_t^{\text{CH}_3(\nu=0)} = 0 \text{ eV}$, $Px = 0$, cuya pendiente es \sqrt{k} . Esta recta de calibrado se muestra en la Figura 3.16.

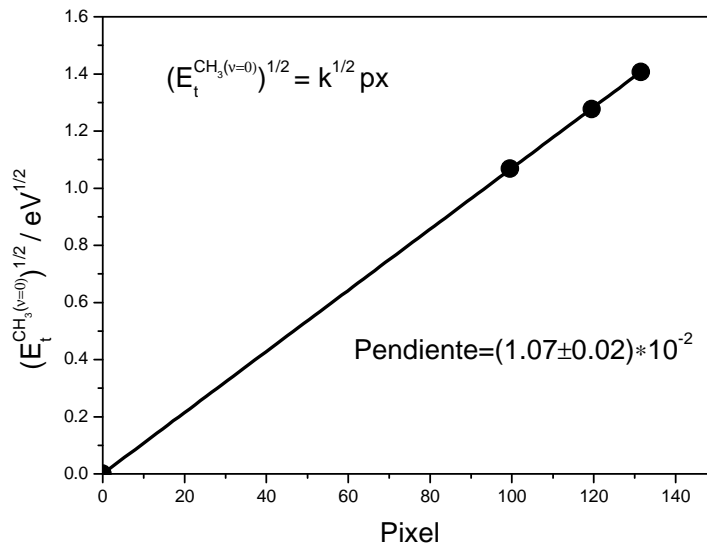


Figura 3.16: Recta de calibrado donde se representa la raíz cuadrada de la energía cinética de $\text{CH}_3(v=0)$ en eV frente a la distancia al centro en píxeles. La constante de calibración es la raíz cuadrada de la pendiente de dicha recta. Se ha encontrado una pendiente de $(1.07 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ eV}^{1/2}/\text{Px}$.

El valor obtenido para la pendiente de la recta de calibrado es $(1.07 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ eV}^{1/2}/\text{Px}$. Por tanto, la constante de calibrado es $k = (1.14 \pm 0.04) \times 10^{-4} \text{ eV}/\text{Px}^2$. Así, se obtiene una constante de calibrado para el cartógrafo que no depende de la masa y, por tanto, puede ser utilizada para cualquier ión de distinta masa pero igual carga que se quiera estudiar siempre que no se modifiquen las condiciones de extracción para las cuales se ha obtenido k .

El segundo método de calibración utilizado en este trabajo ha sido la detección de los fotoelectrones procedentes de la fotoionización del átomo de Xe con un pulso láser de 268 nm, para lo que ha habido que cambiar la polaridad de las placas extractoras y repulsora del sistema de extracción de iones. El ión Xe^+ se caracteriza por presentar una diferencia de energía entre los estado espín-órbita fundamental ($^2P_{3/2}^0$) y excitado ($^2P_{1/2}^0$) de 1.306 eV [142]. Los dos estados del ión Xe^+ se representan en la Figura 3.17 junto con sus energías respectivas. Por absorción simultánea de tres fotones de un láser de 268 nm se accede a ambos estados, liberando de este modo fotoelectrones cuya energía cinética es la energía sobrante en el proceso de fotoionización.

La Figura 3.18 muestra la imagen medida y la imagen invertida (mediante el programa pBasex) de fotoelectrones procedentes de la fotoionización del Xe con pulsos láser de femtosegundos de 268 nm. Se pueden observar dos anillos cuyo radio es proporcional a la velocidad que los fotoelectrones adquieren en el proceso de ionización. El anillo exterior, de velocidad más elevada, corresponde al canal de ionización que corresponde a la formación del ión Xe^+ en estado espín-órbita fundamental ($^2P_{3/2}^0$), mientras que el anillo interno corresponde al estado excitado $^2P_{1/2}^0$ del ión Xe^+ .

3.3 CALIBRADO DE LAS IMÁGENES DE IONES Y FOTOELECTRONES

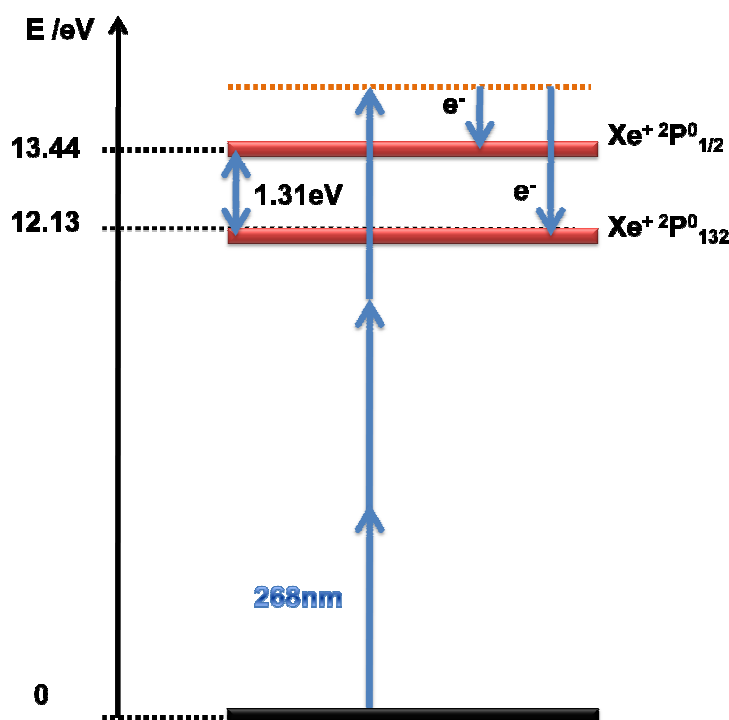


Figura 3.17: Representación esquemática de los niveles de energía del Xe y su fotoionización con un láser centrado a ≈ 268 nm por absorción de tres fotones. Los dos canales posibles de fotoionización dan origen a fotoelectrones cuya separación en energía cinética está bien establecida (1.306 eV), lo que permite calibrar la máquina de cartografía de velocidades cuando se detectan fotoelectrones. Las energías de los niveles han sido tomadas de la referencia [142].

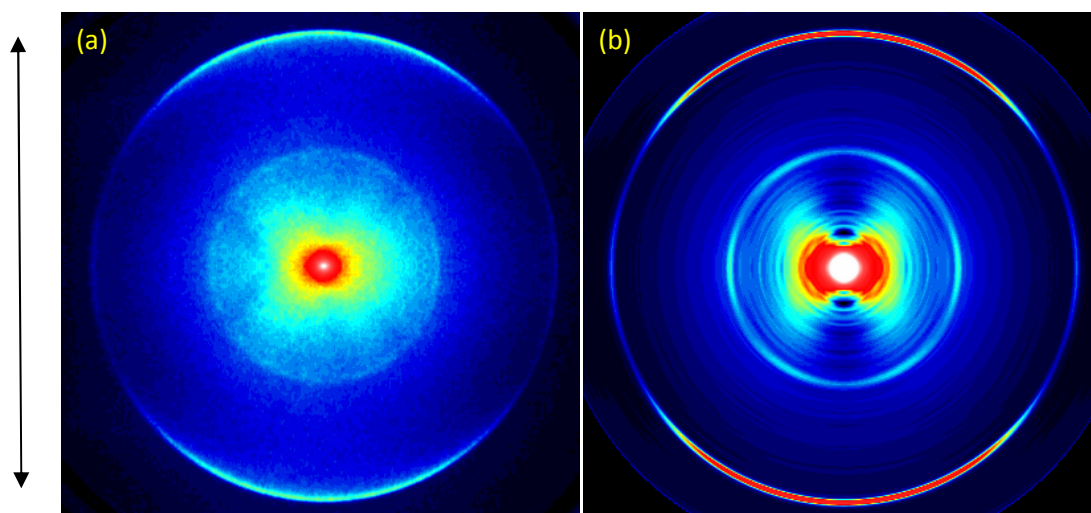


Figura 3.18: Imágenes de los fotoelectrones procedentes de la fotoionización de Xe con un láser de 268 nm. A la izquierda: imagen medida. A la derecha: imagen invertida con el programa pBasex. La doble flecha indica la dirección de polarización del láser respecto a las imágenes.

Por integración angular de las imágenes invertidas se obtiene la distribución de los fotoelectrones en función de la distancia al centro de la imagen, expresado en unidades de píxeles de la cámara, representada en la Figura 3.19.

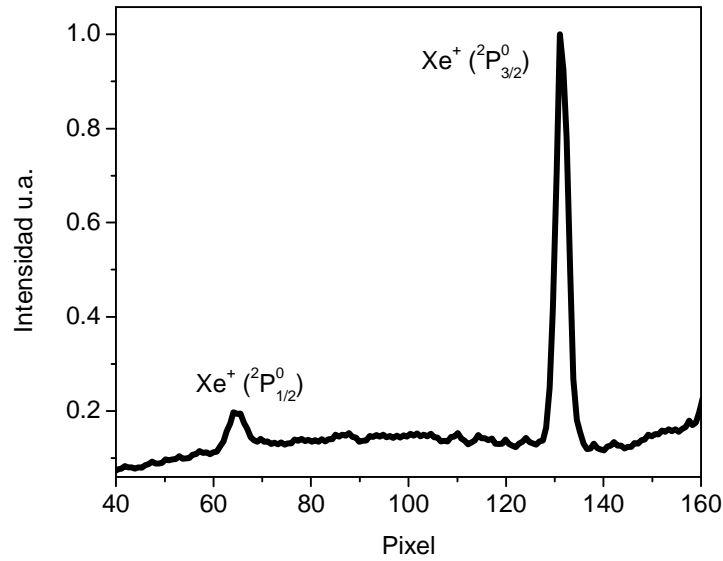


Figura 3.19: Distribución de velocidades (en píxeles) de los fotoelectrones obtenida por integración angular de la imagen invertida de la Figura 3.18. Los dos picos que aparecen en la distribución corresponden a los canales de fotoionización indicados en el texto.

La energía traslacional de los fotoelectrones para estos dos canales se puede calcular a partir de las siguientes ecuaciones:

$$E_{Xe^+} = 3h\nu - 12.13 = 1.76 \text{ eV} \quad (3.18)$$

$$E_{Xe^+} = 3h\nu - 13.44 = 0.45 \text{ eV} \quad (3.19)$$

donde $h\nu=4.63$ eV para un fotón de 268 nm.

La relación entre la energía traslacional y el número de píxeles que hay desde el centro a cualquier punto de la imagen viene dada por

$$E_t = k \cdot Px^2 \quad (3.20)$$

donde k es la constante de calibración, independiente de la masa y proporcional a la carga [126].

Se puede determinar el valor de Px que se corresponde con el máximo de los picos de la distribución de fotoelectrones en la Figura 3.19:

$$e^- + Xe^+(^2P_{3/2}^0) \rightarrow \text{Píxel del máximo}=131$$

$$e^- + Xe^+(^2P_{1/2}^0) \rightarrow \text{Píxel del máximo}=64$$

Como en el caso de los iones, se obtiene una recta de calibrado representando $\sqrt{E_t}$ frente a Px , e incluyendo el punto $\sqrt{E_t} = 0$ eV para $Px=0$, cuya pendiente es \sqrt{k} . Esta recta de calibrado se muestra en la Figura 3.20.

3.3 CALIBRADO DE LAS IMÁGENES DE IONES Y FOTOELECTRONES

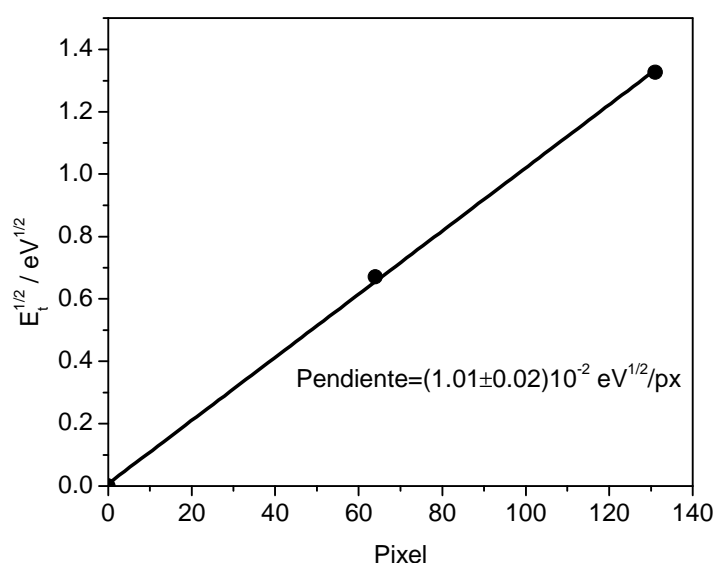


Figura 3.20: Recta de calibrado donde se representa la raíz cuadrada de la energía cinética de los fotoelectrones procedentes de la fotoionización del átomo de Xe en eV frente a la distancia al centro en píxeles. La constante de calibración es la raíz cuadrada de la pendiente de dicha recta. Se ha encontrado una pendiente de $(1.01 \pm 0.02) \times 10^{-2} eV^{1/2}/px$.

El valor obtenido para la pendiente de la recta de calibrado es $(1.01 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} eV^{1/2}/Px$. Por tanto, la constante de calibrado es $k = (1.02 \pm 0.04) \cdot 10^{-4} eV/Px^2$.

Los métodos de calibración presentados para iones y fotoelectrones dan resultados de constante k similares para los voltajes empleados en la extracción ($V_{repulsora} = -5200$ V, $V_{extractora}/V_{repulsora} \approx 0.76$ V, en el caso de fotoelectrones). Concretamente, la constante de calibración obtenida para fotoelectrones es $1.02 \cdot 10^{-4} eV/Px^2$ para una distancia de vuelo libre de 40 cm, frente al valor de $1.14 \cdot 10^{-4} eV/Px^2$ obtenido a partir del método de calibración con iones. El error reportado para las constantes de calibración obtenidas tanto para iones como para fotoelectrones es un error que proviene del ajuste de las rectas de calibrado, y por tanto está subestimado. El error real, que está en torno al 5% en ambos casos, procede del cálculo de las constantes realizando el experimento de calibración aproximadamente 10 veces.

Una vez obtenida la constante de calibración, que no depende de la masa, el cartógrafo de velocidades queda calibrado para el estudio de la fotodisociación o fotoionización de otras moléculas. El mismo valor de k puede ser utilizado para fotoelectrones o cualquier ión de distinta masa pero igual carga que se quiera estudiar siempre que no se modifiquen las condiciones de extracción para las cuales se ha calibrado el cartógrafo.

3.4 Resolución del cartógrafo de velocidades

Además de la calibración es esencial determinar la resolución del sistema de cartografía de velocidades, así como distinguir los distintos factores que la limitan. En el equipo de cartografía de velocidades los factores que limitan la resolución tienen variadas procedencias:

a) Procedentes de la máquina de cartografía de velocidades

Tamaño de un evento en el detector: Cuando un ión o un electrón llega al sistema detector MCP-pantalla de fósforo-cámara CCD produce una mancha de ≈ 3 píxeles, lo que provoca, por tanto, una pérdida de resolución. Esta pérdida de resolución es relativamente más importante cuando se trata de anillos de pequeño radio y, por tanto, tendrá más relevancia en la detección de los fragmentos yodo.

b) Procedentes del sistema de excitación

Anchura de línea de los láseres de femtosegundos: Los pulsos láser de femtosegundos están caracterizados por una anchura de banda espectral considerable, tal y como se puede ver en la Tabla 2.1, en la que la anchura espectral para una longitud de onda de 268 nm está en torno a 1.6 nm FWHM. Esto supone una incertidumbre en las energías de alrededor de 12 meV. Cuando inducen en un sistema molecular un proceso asociado a un continuo de energía, como la excitación a un estado de repulsión coulombiana (Sección 4.1) o la excitación a un estado puramente disociativo como en la fotodisociación de los yoduros de alquilo (Sección 4.2), esta anchura espectral se transfiere a una distribución de energías disponibles que, por tanto, puede producir ensanchamiento en la distribución de velocidades. Sin embargo, en la Sección 4.3 en la que se estudia el control de la dinámica de predisociación del CH_3I en el nivel vibracional fundamental del estado Rydberg que conforma la banda *B*, la línea de absorción es tan estrecha (del orden de unas decenas de cm^{-1}) que actúa como un filtro espectral y la anchura de banda del láser no es un factor importante sobre la resolución.

c) Procedentes de la energía interna de la molécula de partida en el haz molecular

A pesar de utilizar un haz molecular para enfriar de manera importante los grados internos de las moléculas, estas presentan una distribución de velocidades. Como se va a demostrar, la utilización de una válvula pulsada nos permite seleccionar una parte de la distribución de velocidades.

El orificio de la válvula piezoeléctrica se sitúa a ≈ 20 cm de la zona de interacción con los láseres. Teniendo en cuenta la relación entre la velocidad y la distancia entre el orificio y la zona de interacción:

3.4 RESOLUCIÓN DEL CARTÓGRAFO DE VELOCIDADES

$$v = \frac{d}{t} \quad (3.21)$$

donde v es la velocidad de las moléculas, d es la distancia entre el orificio de la válvula piezoeléctrica y la zona de interacción y t el tiempo que tardan las moléculas para recorrer la distancia d , podemos deducir que la parte de la distribución de velocidades seleccionada por el pulso láser viene dada por:

$$\partial v = d \frac{\partial t}{t^2} + \frac{\partial d}{t} \quad (3.22)$$

donde ∂d representa el diámetro del láser en la zona de interacción, es decir, $\approx 50 \mu\text{m}$, y ∂t la duración de apertura de la válvula piezoeléctrica ($\approx 30 \mu\text{s}$). Con esos valores, $d \frac{\partial t}{t^2} \approx 50 \text{ m/s} \gg \frac{\partial d}{t} \approx 2 \text{ m/s}$. Por tanto, el pulso láser selecciona una parte de la distribución de velocidad traslacional en función de la duración de apertura de la válvula:

$$\partial v = d \frac{\partial t}{t^2} \quad (3.23)$$

De esta forma se consigue realizar una selección artificial con la duración del pulso eléctrico que se le aplica a la válvula piezoeléctrica. Variando el tiempo de retraso entre el pulso de la válvula piezoeléctrica y el pulso láser podemos seleccionar del haz aquellas moléculas que presenten mayor parámetro de razón de velocidad (*speed ratio*), S , definido por [143]:

$$S = 1.665 \frac{v}{\Delta v} \quad (3.24)$$

donde v es la velocidad de las moléculas y Δv es la anchura de la distribución de velocidades en la dirección del eje de la expansión.

Mediante el estudio de la señal de ión padre de la molécula observada (en este caso, CH_3I^+) por cartografía de velocidades con imágenes de iones se obtiene la Figura 3.22, en la que se muestra cómo evoluciona la velocidad de las moléculas del haz molecular en función del tiempo de retraso entre el pulso de gas y el pulso láser.

El mejor parámetro S (≈ 14) se obtiene para un retraso entre el pulso de la válvula y el pulso láser de $620 \mu\text{s}$. La anchura (FWHM) de la distribución de velocidades de las moléculas del haz molecular es 73 m/s , y las moléculas viajan a una velocidad de 625 m/s .

d) Procedentes de la energía interna de los fragmentos generados en los procesos de fotodisociación o explosión coulombiana

Los fragmentos moleculares de una fotodisociación poseen en general una distribución de energía vibracional y rotacional, lo que conduce a un ensanchamiento de los picos si no se selecciona de manera específica un estado vibrorrotacional. Este hecho afecta a los experimentos que se recogen en las Secciones 4.2 y 4.3. En la Sección 4.3, el uso de un

esquema REMPI (2+1) para los fragmentos CH_3 permite seleccionar un nivel vibracional, reduciendo así el ensanchamiento observado. No obstante, en la Sección 4.2 se detectan iones I^+ que correlacionan con los fragmentos alquilo en todos sus estados vibrorrotaciones posibles, sin que exista, por tanto, posibilidad de seleccionar el nivel vibracional del cofragmento.

En los experimentos de explosión coulombiada detallados en la Sección 4.1, se detectan los fragmentos CH_3 que correlacionan con diferentes estados electrónicos de los fragmentos I^+ , I^{2+} y I^{3+} , lo que provoca también un ensanchamiento de los picos.

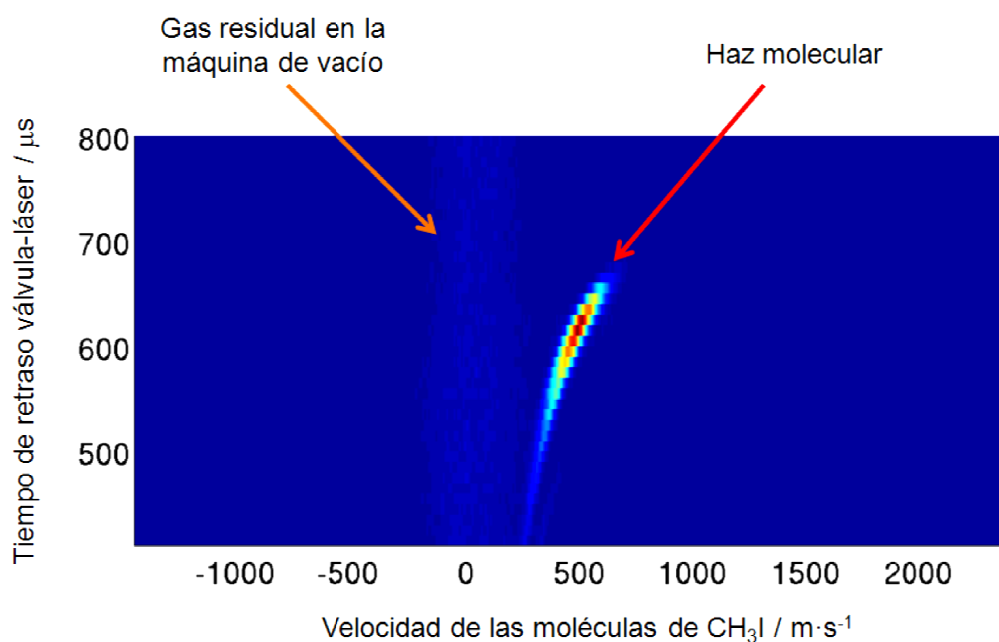


Figura 3.22: Mapa de las velocidades de las moléculas del haz molecular en función del tiempo de retraso entre el pulso de la válvula y el pulso láser. Puede verse que a tiempos menores aparecen las moléculas más rápidas y a tiempos mayores las moléculas más lentas. La duración de apertura de la válvula es de $\approx 30 \mu\text{s}$.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la presente Tesis Doctoral se han estudiado diferentes procesos derivados de la interacción de sistemas moleculares con radiación láser ultracorta y, en algunos casos, de elevada intensidad. Se han utilizado pulsos láser centrados a la longitud de onda fundamental de un sistema láser de femtosegundos, 804 nm, y pulsos láser obtenidos mediante el tercer armónico (268 nm) y el cuarto armónico (201 nm) del fundamental.

En estas regiones espectrales, tras la absorción de uno o varios fotones por parte de una molécula genérica AB en el estado electrónico fundamental, puede producirse una excitación a un estado electrónico excitado neutro AB*, o bien pueden perderse uno o varios electrones, pasando el sistema a un estado iónico ABⁿ⁺. Algunos de los procesos que puede experimentar el sistema molecular son los siguientes:



Además, si los procesos suceden en presencia de un campo láser adicional, pueden verse modificados por éste, y transcurrir en unas condiciones a las que se suele denominar de "control láser de la dinámica de reacción".

Este capítulo se divide en tres secciones según el tipo de interacción objeto de estudio. El primero de los procesos (Sección 4.1) es la explosión coulombiana consecuencia de la interacción entre una molécula y pulsos láser ultracortos intensos. Cuando la molécula AB recibe una radiación de intensidad suficiente, puede sufrir la pérdida de varios electrones, quedando múltiplemente cargada. En este caso, la densidad de carga positiva puede localizarse en las regiones A y B de la molécula. Si el potencial coulombiano supera el potencial de enlace A-B, la molécula se rompe en dos o más fragmentos cargados, típicamente con elevada energía cinética, en un proceso muy rápido. Veremos también cómo los procesos de explosión coulombiana y los de ionización disociativa pueden observarse simultáneamente, dado que ocurren en regiones de intensidad láser compatibles.

El proceso de fotodisociación de una molécula en fragmentos neutros (Sección 4.2) es característico de regiones de intensidad láser más moderadas que en los casos anteriores. Nos concentraremos en el caso en que una molécula absorbe radiación en la región ultravioleta del espectro, promocionándose a un estado electrónico excitado. En el supuesto más sencillo, este estado es una superficie de energía potencial repulsiva en alguna de las coordenadas y la disociación ocurre a lo largo de esa coordenada sin cruces ni barreras, desembocando en la ruptura del enlace entre A y B, y dando lugar a los fragmentos en estados neutros. La dinámica de este tipo de procesos será abordada en la Sección 4.2.

Finalmente, los procesos relacionados con el "control láser" abarcan un amplio abanico de posibilidades de control de reacciones químicas que emplean pulsos láser como herramienta de intervención sobre la reacción. En la tercera sección de este capítulo (Sección 4.3) nos centraremos en dos estrategias para el control de procesos de fotodisociación molecular que requieren láseres de femtosegundos: control en régimen de

campo fuerte y control en el dominio temporal mediante procesos de bombeo-retorno (*pump-dump* en inglés).

Los resultados obtenidos en el estudio de los diferentes tipos de interacción radiación-molécula mencionados, así como los modelos teóricos aplicados para la descripción de estos resultados se exponen en formato de publicación, precedidos de una breve introducción en cada caso.

4.1 Explosión coulombiana de yoduro de metilo con campos IR intensos

En esta sección se presentan los resultados más significativos de los experimentos de explosión coulombiana (EC) de la molécula de yoduro de metilo (CH_3I) utilizando pulsos láser de 50 fs centrados a la longitud de onda de 804 nm y con polarización lineal, con intensidades láser en la región de 10^{13} - 10^{14} W/cm².

El comportamiento de la molécula al interaccionar con la radiación láser está determinado fundamentalmente, además de por la región espectral de la radiación, por la intensidad del campo. Para favorecer los procesos de explosión coulombiana frente a otros, se requiere radiación láser de elevada intensidad. Dentro de este régimen de altas intensidades, Keldysh obtuvo para átomos un parámetro que permite conocer el umbral de intensidad láser para la que los procesos de fotoionización pasan de ser eminentemente multifotónicos a ser determinados por efecto túnel del electrón a través de la barrera formada por la combinación del potencial atómico estático y el campo eléctrico oscilante de la luz. El así llamado parámetro de Keldysh [10], [11] viene dado por la siguiente expresión:

$$AP = \sqrt{\frac{IP}{1.87 \times 10^{-13} \lambda^2 I_0}} \quad (4.4)$$

donde IP es el potencial de ionización del átomo expresado en eV, I_0 es la intensidad de la radiación láser expresada en W/cm² y λ es la longitud de onda de la radiación en μm . Si el parámetro de Keldysh, AP , es superior a la unidad, el régimen de interacción se puede considerar multifotónico y en él el campo eléctrico del láser se puede tratar como una perturbación del sistema. En cambio, cuando el parámetro de Keldysh es inferior a la unidad, la intensidad del campo láser es tan alta que no puede ya considerarse sólo como una perturbación y la pérdida de electrones en este régimen se considera "ionización por campo", o túnel. Para moléculas, la expresión del parámetro de Keldysh es más compleja [12], pero para las regiones de intensidad exploradas en este trabajo empleamos el parámetro derivado para átomos, que proporciona una estimación adecuada. Dado que la explosión coulombiana implica la pérdida de más de un electrón por el sistema molecular, se trata de un proceso característico de las regiones de ionización túnel.

Igualando la ecuación (4.4) a la unidad, $AP = 1$, se puede calcular la intensidad umbral, I_0 , de frontera entre ambos regímenes para la molécula objeto de estudio, CH_3I . Así, para $IP(\text{CH}_3\text{I})=9.54$ eV [144] y $\lambda=0.804$ μm , la intensidad umbral resulta ser $I_0 = 80$ TW/cm^2 .

Experimentalmente el criterio a seguir para asegurar que trabajamos en régimen de explosión coulombiana se basa en la detección de especies múltiplemente cargadas en el espectro de masas. En nuestro caso, el umbral al que comenzamos a observar la aparición de dichas especies se sitúa en 50 $\mu\text{J}/\text{pulso}$, lo que corresponde a una intensidad de 10 TW/cm^2 , un valor del mismo orden de magnitud que la intensidad umbral determinada a través del parámetro de Keldysh. La determinación de la intensidad a partir de la energía por pulso del láser se ha descrito en la Sección 3.2.

El proceso de explosión coulombiana de la molécula en estudio, CH_3I , puede esquematizarse como



siendo $n=p+q$, donde p y q son las cargas de los fragmentos iónicos generados. Llamaremos canal de explosión coulombiana a cada pareja (p,q) .

La activación de los diferentes canales es fuertemente dependiente de la intensidad del láser. A medida que aumenta la intensidad del láser, aumenta el número de electrones arrancados de la molécula de partida y se van activando canales con índices (p,q) mayores. Sin embargo, una vez que la intensidad es suficiente para activar un determinado canal, la energía cinética total E_{pq} de dicho canal no depende de la intensidad del láser con el que irradiamos. Para una situación puramente coulombiana, en la que las cargas se suponen puntuales, la energía cinética total del canal (p,q) viene dada por la ecuación de potencial repulsivo de Coulomb:

$$E_{pq}(\text{eV}) = 14.4 \frac{pq}{R_e} \quad (4.6)$$

donde R_e es la distancia de equilibrio internuclear C-I (para el CH_3I , 2.14 Å en el estado electrónico fundamental [145]) y E_{pq} la energía cinética total que obtenemos para un determinado canal (p,q) . Así mismo, aplicando el principio de conservación del momento lineal, podemos obtener una relación entre la energía cinética de los iones CH_3^{p+} y I^{q+} :

$$\frac{KER(\text{I}^{q+})}{KER(\text{CH}_3^{p+})} = \frac{m_{\text{CH}_3^{p+}}}{m_{\text{I}^{q+}}} \quad (4.7)$$

En este trabajo se han registrado espectros de masas, así como imágenes de los iones CH_3^{p+} y I^{q+} , para un rango de intensidades láser entre 10 y 100 TW/cm^2 , detectando los canales $p=1$, $q=1-3$. Las contribuciones observadas se han racionalizado con ayuda de un modelo teórico de paquetes de onda monodimensional sobre curvas de energía potencial *ab initio* de las distintas especies múltiplemente cargadas realizado por el Dr. Jesús González Vázquez. Los resultados quedan recogidos en el siguiente artículo:

Art. 1. *Velocity Map Imaging and Theoretical Study of the Coulomb Explosion of CH₃I under Intense Femtosecond IR Pulses.* María E. Corrales, Gregory Gitzinger, Jesús González-Vázquez, Vincent Lorient, Rebeca de Nalda, and Luis Bañares. J. Phys. Chem. A **116, 2669–2677 (2012)**

En las Figuras 2, 6 y 8 del artículo se recogen las imágenes de iones medidas por el método de cartografía de velocidades para diferentes fragmentos procedentes de la explosión coulombiana de CH₃I, tomadas irradiando la molécula con diferentes intensidades del láser de 804 nm. Las intensidades elegidas son aquellas a las que tiene lugar la aparición secuencial de los distintos canales (p, q). Se presentan resultados para tres valores de intensidad creciente:

- *Región 1:* en torno a 10 TW/cm², en el que domina el canal (1,1).
- *Región 2:* en torno a 30 TW/cm², en la que se observa la aparición del canal (1,2).
- *Región 3:* en torno a 60 TW/cm², en la que además de los canales (1,1) y (1,2), se distingue también el canal (1,3).

En todos los casos se observan también contribuciones relacionadas con la ionización disociativa descrita anteriormente.

Las distribuciones de energía cinética obtenidas por transformada de Abel e integración angular de las imágenes experimentales se presentan junto a las imágenes correspondientes en las Figuras 2, 6 y 8. En todos los casos se observa que la energía cinética de los fragmentos es significativamente inferior a la que se esperaría considerando puramente las fuerzas repulsivas coulombianas para todos los canales estudiados. Este hecho fue observado en estudios previos [146,147]. Estos autores atribuyeron la discrepancia energética para el canal (1,1) a la existencia de un posible potencial enlazante para la especie CH₃I²⁺, cerca de la distancia internuclear C-I de equilibrio. La presencia de CH₃I²⁺ en un estado metaestable implicaría que la energía de los fragmentos no podría calcularse simplemente haciendo uso de la fórmula de explosión coulombiana para cargas puntuales, ya que habría que considerar la contribución de fuerzas covalentes. Los mismos autores propusieron para la explosión coulombiana de moléculas de CH₃I triple y cuádruplemente cargadas, una descripción alternativa relacionada con la posibilidad de que la ionización se produzca de manera secuencial de CH₃I²⁺ a CH₃I³⁺, de modo que haya tiempo suficiente para que los iones CH₃⁺ y I⁺ comiencen a separarse en la superficie doblemente cargada y aumente la distancia de enlace entre el carbono y el yodo. Esto implicaría que la energía de repulsión coulombiana debería calcularse sustituyendo R_e por R_c en la ecuación (4.6), donde R_c representaría la distancia real entre los dos fragmentos cargados en la especie CH₃I³⁺ en el momento de la explosión. La distancia R_c se puede estimar considerando las energías de los fragmentos I²⁺ y CH₃⁺, obtenidas experimentalmente y a través de la ecuación (4.7), respectivamente.

En el presente trabajo se han podido racionalizar los resultados experimentales haciendo uso de cálculos *ab initio* de las curvas de energía potencial de las especies múltiplemente cargadas, sobre las que se han realizado cálculos de paquetes de onda en una

dimensión. Estos cálculos indican que no es necesario recurrir a descripciones de tipo secuencial del proceso de ionización. Se ha podido establecer que cada uno de los canales (p,q) observados en el experimento corresponde en realidad a una combinación de canales que involucran distintos estados electrónicos de las especies múltiplemente cargadas. En particular, para el caso de CH_3I^{2+} se ha encontrado que para los estados de menor energía existe un pozo de potencial capaz de albergar estados ligados, lo cual se relaciona con la observación de la especie de larga vida CH_3I^{2+} en los espectros de masas. Asimismo, la importante estabilización de estados superiores del CH_3I^{2+} permite explicar las discrepancias entre los valores de energía cinética esperables para una explosión coulombiana pura y las medidas experimentales. Para las especies de mayor carga, CH_3I^{n+} ($n = 3, 4$), sin embargo, no se han encontrado pozos capaces de albergar estados ligados, así como tampoco se han detectado las especies correspondientes en los espectros de masas. En estos casos los cálculos encuentran también una fuerte estabilización respecto a la repulsión coulombiana pura, compatible con los hallazgos experimentales de la energía cinética final de los fragmentos. Los cálculos descritos en el **Art. 1** han sido realizados por el Dr. Jesús González Vázquez.

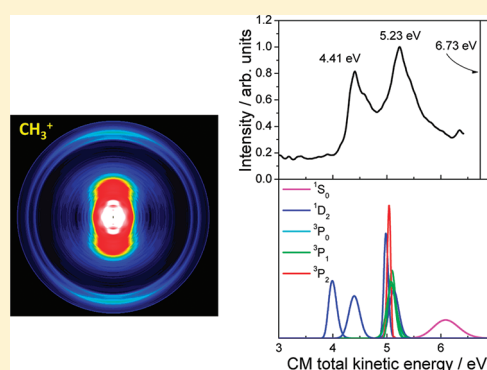
Velocity Map Imaging and Theoretical Study of the Coulomb Explosion of CH₃I under Intense Femtosecond IR Pulses

María E. Corrales,[†] Gregory Gitzinger,^{†,‡} Jesús González-Vázquez,^{†,‡} Vincent Lorient,^{†,‡} Rebeca de Nalda,[‡] and Luis Bañares^{*,†}

[†]Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

[‡]Instituto de Química Física Rosacolano, CSIC, C/Serrano 119, 28006 Madrid, Spain

ABSTRACT: The Coulomb explosion of CH₃I in an intense (10–100 TW cm^{−2}), ultrashort (50 fs) and nonresonant (804 nm) laser field has been studied experimentally and justified theoretically. Ion images have been recorded using the velocity map imaging (VMI) technique for different singly and multiply charged ion fragments, CH₃^{p+} ($p = 1$) and I^{q+} ($q \leq 3$), arising from different Coulomb explosion channels. The fragment kinetic energy distributions obtained from the measured images for these ion fragments show significantly lower energies than those expected considering only Coulomb repulsion forces. The experimental results have been rationalized in terms of one-dimensional wave packet calculations on ab initio potential energy curves of the different multiply charged species. The calculations reveal the existence of a potential energy barrier due to a bound minimum in the potential energy curve of the CH₃I²⁺ species and a strong stabilization with respect to the pure Coulombic repulsion for the higher charged CH₃Iⁿ⁺ ($n = 3, 4$) species.



I. INTRODUCTION

The interaction of molecules with strong laser fields has become an attractive field of research in molecular sciences over the last decades, especially because ultrashort lasers have been routinely available. Several ionization phenomena are possible when a molecule is under a strong laser field. At low enough field intensities, molecules can undergo multiphoton ionization, in which the molecular ion is produced after multiphoton absorption. If the ion is either unstable or produced with sufficient available energy, it can break apart, yielding an ion fragment, a neutral fragment, and an electron. This process is known as dissociative ionization. However, at higher intensities, new phenomena can occur, becoming more important than dissociative ionization as intensity increases, such as Coulomb explosion. Coulomb explosion typically occurs when the intensity of the laser field is above a given threshold such that several electrons are removed from the molecule, generating Coulombic repulsion inside the molecule. When the repulsive energy of the charged parts of the molecule overcomes the total cohesive energy, the molecule breaks apart into multiple charged fragments in an explosive way. Several ionization mechanisms, such as multiphoton ionization,¹ tunneling ionization,^{2–4} and over the barrier ionization,^{2,3} have been proposed to explain the phenomena that appear at high laser intensities. In general, the Keldysh parameter γ (ref 4) is used to classify nonlinear multiphoton processes in atoms and molecules into two regimes: the multiphoton regime and the tunneling regime. This parameter is defined as follows:

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (1)$$

where U_p is the ponderomotive energy representing the cycle-averaged quiver energy that a free electron acquires in the electric field of the laser pulse and I_p is the ionization potential of the atom or molecule. The relationship between U_p and the intensity of the laser field for an electron irradiated with infrared photons (804 nm) is given by

$$U_p = \frac{e^2}{2m_e \epsilon_0 c} \frac{I}{\omega_L^2} \approx 6 \times 10^{-14} I \quad (2)$$

where e and m_e are the charge and mass of the electron, respectively, c is the speed of light, ϵ_0 is the vacuum permittivity, I is the intensity of the laser field in W cm^{−2}, and ω_L the angular frequency of the laser radiation.

When $\gamma \gg 1$, multiphoton effects, described by perturbation theory, prevail. The number of photons, n , required to reach the ion is given by $n\hbar\omega_L > I_p$. When $\gamma \sim 1$, the internal electric field of the atomic or molecular species is comparable with the electric field of the laser. The electronic states of the species are Stark shifted to lower energies and the I_p decreases. The lowering of the ionization barrier is not sufficient to allow direct ionization, although there is a probability that the atom or molecule will ionize through the tunneling effect. When $\gamma \ll 1$, barrier suppression ionization becomes the dominant process and the ionization potential becomes lower than the highest occupied orbital, so the species is readily ionized.

Special Issue: Femto10: The Madrid Conference on Femtochemistry

Received: August 2, 2011

Revised: October 5, 2011

Published: November 21, 2011

A note of caution must be added when the Keldysh parameter for polyatomic molecules is considered.^{5,6} First, there are problems in polyatomic molecules with the single electron approximation, and second, molecular orbitals are spread out and the adiabatic approximation by which it is considered that the electron always follows the external electric field is not so valid. In any case, according to eq 1, for CH₃I and 804 nm, the threshold intensity between the two limiting regimes would correspond to approximately 80 TW cm⁻². However, typical phenomena corresponding to field ionization processes, like Coulomb explosion, have been observed at considerably lower intensities, as will be shown for CH₃I in this paper.

Some theoretical models have been proposed to explain Coulomb explosion in molecules by ultrashort and ultraintense laser pulses. The most employed models are the coherent electron motion model (CEMM),^{7,8} the ionization ignition mechanism (IIM),^{9,10} and the charge-resonance-enhanced ionization (CREI)¹¹ model. In all the models, barrier suppression plays an important role. In the CEMM, the laser pulse first ionizes the molecule and the removed electrons start to move coherently around the charged molecule producing inelastic collisions. The collisions cause ionization again and another electron is ejected in a similar way as in electron impact ionization, but with a well-defined coherence. In the IIM model, the nuclei of the atoms are first considered frozen whereas the ionized electrons are quickly removed by the laser field. Thus, an asymmetric molecule ion core develops. The asymmetry along the laser polarization suppresses the barrier further and ionization begins. If the molecule reaches a high ionization state, Coulomb explosion takes place. In the IIM model, tunneling is not considered, and ionization is assumed to take place only through barrier suppression. The CREI model suggests that after the neutral molecule becomes singly ionized at the equilibrium distance, R_e , the fragments begin to separate from each other. When the distance between the nuclei approaches a certain value (R_f), the characteristic oscillatory frequency of the electron coincides with the frequency of the laser radiation, so a quasiresonance process can bring the electron energy to the level where it can overcome the electrostatic barrier and leave the molecule.

No other polyatomic molecule has been so extensively studied as CH₃I when exposed to laser radiation (see refs 12–14 for recent reviews on the real-time photodissociation of this molecule). With respect to processes that occur in the presence of strong laser fields, Graham et al.¹⁵ measured the angular distributions of multiply charged fragment ions generated by Coulomb explosion of CH₃I with a 50 fs intense laser pulse (10 PW cm⁻²) using time-of-flight mass spectrometry (TOFMS). They detected multiply charged I fragment ions (up to I⁷⁺) and measured the angular distribution of the I^{q+}, as a function of the angle between the laser polarization vector and the TOF axis, to determine the preferred direction of ejection of the fragment ions with respect to the laser field, showing that all of them are peaked in the direction where the polarization vector and TOF axis are collinear. They postulated that the molecule, which is initially tetrahedral, changes from an open to a closed umbrella structure and that the H–C and C–I bonds tend to align along the field direction. Under those conditions, the I ions resulting from the Coulomb explosion are detected more efficiently, producing a maximum in the distribution.

Siozos et al.^{16,17} compared the results of the Coulomb explosion of CH₃I produced with strong femtosecond and picosecond laser pulses using the TOFMS technique. They observed that the kinetic energies of the I^{q+} formed with femtosecond pulses were lower than those obtained with picosecond pulses. They suggested that the high charged ions I^{q+} ($q \geq 3$) in the picosecond laser field were produced from the further ionization of low charged I⁺ ions formed at the rising edge of the laser pulse, so the Coulomb explosion happened at longer internuclear distance and, as a consequence, the formed fragments have less kinetic energy.

More recently, Liu et al.¹⁸ reported a study on the ionization–dissociation of CH₃I in an intense laser field using 180 fs pulses at 798 nm, intensities ≤ 660 TW cm⁻² and high-resolution reflectron TOFMS. They measured the kinetic energy distributions (KER) of fragment ions, such as I^{q+} ($q = 1–6$) and CH₃^{p+} ($p = 0–3$), and the possible Coulomb explosion channels were assigned. They found that the KERs are independent of the laser intensity and concluded that there must be a bound potential near the equilibrium C–I distance for CH₃I²⁺, because the KERs of CH₃⁺ and I⁺ are much smaller than those calculated considering only Coulomb repulsion forces. With respect to the Coulomb explosion of CH₃Iⁿ⁺ ($n > 2$), they proposed that there should be an elongated distance between the CH₃^{p+} and I^{q+} ($n = p + q$) at which enhanced ionization of CH₃I occurs. By the measurements of the KER of the fragments, this distance was estimated to be around 3.7 Å.

Zhang and co-workers¹⁹ reported measurements of dissociative ionization and Coulomb explosion for CH₃I using the velocity map imaging technique and 35 fs, 800 nm laser pulses with intensities in the range 40–600 TW cm⁻². They obtained the angular and speed distributions of the I^{q+} ($q \leq 3$) ions and several channels were assigned. All the measured fragment angular distributions were found to be anisotropic and peaked along the laser polarization direction.

In the present work, we report an extensive study of the Coulomb explosion of CH₃I in an intense laser field produced by pulses of 50 fs centered at 804 nm and intensities in the range 10–100 TW cm⁻². Ion detection is performed with the velocity map imaging technique. Ion images for CH₃^{p+} ($p = 1$) and I^{q+} ($q \leq 3$) have been measured and assigned to different Coulomb explosion channels. The experimental results have been rationalized through wavepacket calculations on ab initio potential energy curves of the multiply charged parent molecule.

II. EXPERIMENTAL SETUP

The experimental setup has been described in detail elsewhere.²⁰ Briefly, it consists of a femtosecond laser system and a molecular beam setup to record fragment ion images using the velocity map imaging technique.²¹ The laser is an amplified Ti:sapphire system delivering 50 fs, 3.5 mJ pulses centered at 804 nm with 1 kHz repetition rate. The output beam of the laser system is focused into the molecular beam using a 25 cm focal length lens. To estimate laser pulse intensities, we have followed the procedure described in ref 22. Briefly, the beam radius at the focus, ω_0 , necessary to evaluate the laser pulse intensity, has been measured carrying out ablation experiments on a Si surface. If the laser fluence exceeds a certain threshold, ϕ_{th} , the Si surface suffers an irreversible change, which is characterized by the diameter D of the modified area. For laser pulses with a Gaussian spatial beam profile, the laser fluence,

ϕ_0 , on the sample surface and the diameter D of the modified area are related by the following expression:²²

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{th}}\right) \quad (3)$$

where ϕ_0 can be expressed in terms of the experimental pulse energy, E_{pulse} , and ω_0 by

$$\phi_0 = \frac{2E_{pulse}}{\pi\omega_0^2} \quad (4)$$

Different D values were measured using optical microscopy from the modified areas obtained at different irradiation energies. When the square diameter D^2 is represented as a function of the logarithm of E_{pulse} , a straight line must be obtained according to eq 3, whose slope corresponds to ω_0 . The intensity of the laser pulse was determined this way and was varied in the range 10–100 TW cm^{−2}.

The vacuum chamber is divided into three sections: source, ionization, and detection. In the source chamber, a supersonic molecular beam of CH₃I seeded in Ar was produced using a homemade 1 kHz piezoelectric pulsed valve at typical total pressures of 2.5 atm. During the experiments, the CH₃I sample is kept in ice (0 °C) to reduce its vapor pressure. This way the gas mixture is made of about 5% of CH₃I. To avoid the presence of clusters in the molecular beam, the laser is fired at the early part of the molecular beam pulse, where relaxation is poorer. The molecular beam passes through a 1 mm skimmer that separates the source chamber from the ionization chamber. The ions generated in the interaction region were extracted perpendicularly and accelerated by the electrostatic lens system working in velocity map imaging configuration and, at the end of a 30 cm time-of-flight tube, were projected onto a 2D detector composed of two microchannel plates (MCP) in Chevron configuration coupled to a phosphor screen. Typical repeller voltages were 5.2 kV, with optimum velocity mapping conditions found for $V_{extractor}/V_{repeller} = 0.75$. In these conditions all ions with the same velocity vector are mapped on the same point on the detector. Mass selection of the ionized species was carried out by applying a gating voltage to the front MCP plate. A Peltier-cooled 12 bit charge-coupled device (CCD) camera recorded the phosphorescence emitted by phosphor screen as a 2D image. The raw images are Abel inverted to extract the desired information (kinetic energy and angular distribution) using the *p*-BASEX method.²³ The polarization of the laser beam was set parallel to the detector face to provide the cylindrical symmetry required for the procedure of Abel inversion of the ion images. Typical acquisition times for each image were 40 s corresponding to 40 000 laser shots. The calibration of the apparatus was done measuring the CH₃⁺ image upon 268 nm photodissociation of CH₃I and resonant CH₃($\nu=0$) ionization and using the known kinetic energy release of the CH₃($\nu=0$) + I*(²P_{1/2}) and CH₃($\nu=0$) + I(²P_{3/2}) channels.¹³ In these conditions, the kinetic energy resolution of the apparatus is better than 50–140 meV at 0.5–4.6 eV kinetic energy release.

III. THEORETICAL MODEL

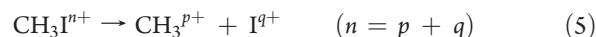
To provide some physical insight into the photofragmentation of CH₃I in the Coulomb explosion regime, wavepacket propagations in reduced dimensionality were performed for the different possible channels using ab initio potential energy curves.

One dimensional potential energy curves of several electronic states were calculated for CH₃I^{*n*+} ($2 \leq n \leq 4$) in the C–I distance (maintaining the rest of degrees of freedom of the molecule frozen to the equilibrium values of the neutral molecule) using the complete active space procedure in its state average formalism (SA-CASSCF)^{24–27} with the ANO-RCC basis set²⁸ with no symmetry constraints. The basis set was contracted as (22s19p13d5f3g)/[10s9p8d5f3g], (14s9p4d3f)/[8s7p4d3f], and (8s4p3d)/[6s4p3d] for the iodine, carbon, and hydrogen atoms, respectively. Spin–orbit couplings were evaluated by using the relativistic Douglas–Kroll Hamiltonian^{29,30} and the atomic mean field integrals approximation. The employed active space includes the two iodine lone pair orbitals and the two σ , bonding and antibonding, orbitals of the C–I bond. These orbitals correlate in the dissociation limit with the three *p* orbitals of the iodine atom and the *n* orbital of the CH₃ radical. This last orbital is empty at the end of the Coulomb explosion, so it becomes unoccupied at large C–I distances. This is important in the description of the σ bond at the Franck–Condon geometry. To maintain the same active space along the whole one-dimensional cut, the neutral dissociation channel, 4 singlets and 3 triplets where the *n* at the CH₃ has at least one electron during the dissociation, was also included in the averaging of the different cationic channels, avoiding the rotation of the *n* orbital. In the Coulomb explosion channels, the number of states was chosen to cover all the possible electronic terms of the iodine cation, so we consider 6 singlets and 3 triplets (15 states) in I⁺ + CH₃⁺ and I³⁺ + CH₃⁺, and 8 doublets and 1 quadruplet (20 states) in I²⁺ + CH₃⁺. The ab initio calculations were carried out with the MOLPRO package³¹ using the CI procedure^{32,33} with no excitations for the different channels.

The total kinetic energy of the ionic products obtained by Coulomb explosion of CH₃I was evaluated by propagating the ground state wavepacket of the neutral molecule, previously calculated using the Fourier grid Hamiltonian method,³⁴ on the different CH₃I^{*n*+} adiabatic potential energy curves, considering a vertical (Franck–Condon) transition from the minimum of the ground potential energy curve. This approach assumes that IMM is the main contribution to the ionization and neglects the possibility of different ionization efficiencies in the different channels. In these simulations, the time-dependent Schrödinger equation for the nuclei was solved using the split-operator method,^{35–37} and the exit energy was evaluated as the Fourier Transform of the time evolution of the wave function at the asymptotic region.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

As has been observed before,^{18,19} Coulomb explosion in CH₃I proceeds through the channels described by



In this work, three channels corresponding to $p = 1$, $q = 1–3$, have been observed, and will be referred to as (*p*, *q*). As expected, higher charged states of the iodine atom are found for larger intensities. In a relatively weak laser field of about 10 TW cm^{−2}, the (*p*, *q*) channels with $p < 2$, $q < 2$ dominate. In a stronger laser field of about 100 TW cm^{−2}, additional multiply ionized fragment ions of I^{*q*+} ($q > 3$) are observed. In the present work, three distinct laser intensity regions, 10, 30, and 60 TW cm^{−2}, have been selected to study the (1, 1), (1, 2), and (1, 3) channels, respectively.

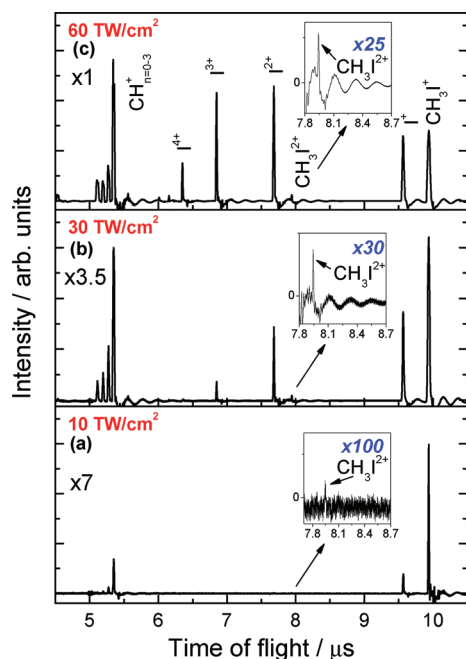


Figure 1. Time-of-flight mass spectra of CH_3I irradiated by 804 nm, 50 fs laser pulses at intensities of (a) 10 TW cm^{-2} , (b) 30 TW cm^{-2} , and (c) 60 TW cm^{-2} . The different parent and fragment ions are labeled. The insets correspond to a magnification of the part of the spectrum where the CH_3I^{2+} species appear. In the insets, the oscillations in the signal baseline are due to the presence of the intense near peak corresponding to the I^{2+} species.

Time-of-flight (TOF) mass spectra were acquired at the different intensities and are depicted in Figure 1. At 10 TW cm^{-2} , only three strong peaks corresponding to CH_3I^+ , I^+ , and CH_3^+ were found. At higher intensities, peaks corresponding to the multiply charged CH_3I^{2+} , I^{2+} , and I^{3+} species appear, which reveals that Coulomb explosion processes are necessarily taking place. It is worth mentioning that no ions such as CH_2I^+ , CH_2I^{2+} , CHI^+ , or CHI^{2+} were detected in the intensity regimes that were explored, which allows us to rule out alternative dissociative ionization and sequential two-body charge separation channels. The present mass spectra and their evolution with laser intensity are very similar to those reported in refs 18 and 19. However, in their case the intensity of the peak corresponding to the CH_3I^{2+} species is larger, most probably due to the higher laser intensities employed in those cases.

For a purely Coulombic situation, where the repulsion is assumed to be due to point charges located in each of the fragments at their neutral equilibrium distance, the total kinetic energy of $\text{CH}_3^{p+} + \text{I}^{q+}$ in the (p, q) channel, $E_{(p,q)}$, can be calculated as

$$E_{(p,q)} = \frac{q_p q_q e^2}{4\pi\epsilon_0 R_e} \quad (6)$$

where q_p and q_q are the charges of the two fragments, R_e is the equilibrium C–I internuclear distance of CH_3I ($R_e = 2.14 \text{ \AA}$), ϵ_0 is the permittivity of vacuum, and e is the electron charge. This energy is shared between the fragments as

$$E_{\text{Coul}}(\text{CH}_3^{p+}) = \frac{m_{\text{I}}}{m_{\text{CH}_3} + m_{\text{I}}} E_{(p,q)} \quad (7)$$

$$E_{\text{Coul}}(\text{I}^{q+}) = \frac{m_{\text{CH}_3}}{m_{\text{CH}_3} + m_{\text{I}}} E_{(p,q)} \quad (8)$$

where m_i are the masses of the different fragment ions. It follows that the kinetic energy release (KER) of the two fragments CH_3^{p+} and I^{q+} produced by the two-body fragmentation channels has a relationship given by

$$\frac{\text{KER}(\text{I}^{q+})}{\text{KER}(\text{CH}_3^{p+})} = \frac{m_{\text{CH}_3^{p+}}}{m_{\text{I}^{q+}}} \quad (9)$$

A. Channel (1, 1). In this section, we present the results of the Coulomb explosion of CH_3I resulting from the interaction of the molecule with a relatively weak laser field (10 TW cm^{-2}). In these conditions, channel (1, 1) is clearly dominant. Figure 2 shows the Abel-inverted images corresponding to the CH_3^+ and I^+ ions. In the CH_3^+ image two features can be clearly distinguished. First, a near-zero recoil energy contribution, in the center of the image, which contains a strongly anisotropic distribution. This is believed to be related to dissociative ionization processes and will not be treated in the present work. The main feature of interest consists of two outer rings, which can be assigned to Coulomb explosion events. The fact that two rings appear is an indication of more than one channel occurring in these conditions. A similar structure, with a contribution near the center of the image and two outer well-defined rings, is present in the I^+ image in the lower panel. These rings, both for CH_3^+ and for I^+ , show marked parallel anisotropy.

The center-of-mass (CM) total kinetic energy distribution of each fragment can be extracted from the angular integration of the images. The results are also shown in Figure 2c,d, which correspond to the images shown in Figure 2a,b, respectively. As can be seen in the figure, the high kinetic energy region for the CH_3^+ ions contains two well-defined peaks corresponding to the Coulomb explosion rings described above, centered around 4.41 and 5.23 eV. The KER of I^+ also presents two peaks, although resolving them is harder in this energy region, centered at 4.54 and 5.39 eV, respectively. The relation between the kinetic energies of CH_3^+ and I^+ satisfies eq 9 rather well, so that it can be assumed that the same two Coulomb explosion contributions can be seen through CH_3^+ or I^+ . The small discrepancy between the kinetic energy of CH_3^+ in comparison with I^+ can be attributed to the existence of some space charge effects, especially for the larger I^+ ion fragments. In any case, the measured KERs of the fragments CH_3^+ and I^+ are significantly lower than the calculated energies considering only Coulomb explosion repulsive forces of point charges at the neutral molecule internuclear distance (eq 6). This value has been indicated in Figure 2c,d with a vertical line.

This discrepancy between the expected kinetic energy release and the measured values has been reported repeatedly in the literature (see, for instance, refs 6 and 18). As has been described above, it is common to assume that Coulomb explosion does not take place at the internuclear distance of the neutral molecule, but rather at an elongated distance, thus reducing the available energy. Little effort has been devoted to the detailed study of the potential energy surfaces of the multiply charged molecular ion and the consequences of this on the available fragment energies through Coulomb explosion processes. In the case under study here, the fact that the CH_3I^{2+} species is visible in the mass spectrum indicates that at least a bound potential for CH_3I^{2+} must exist. For more highly charged ions, it becomes less and less likely that this is the case, but even when all states are repulsive, an important stabilization with respect to the Coulomb potential is expected, especially in the Franck–Condon region, and this is

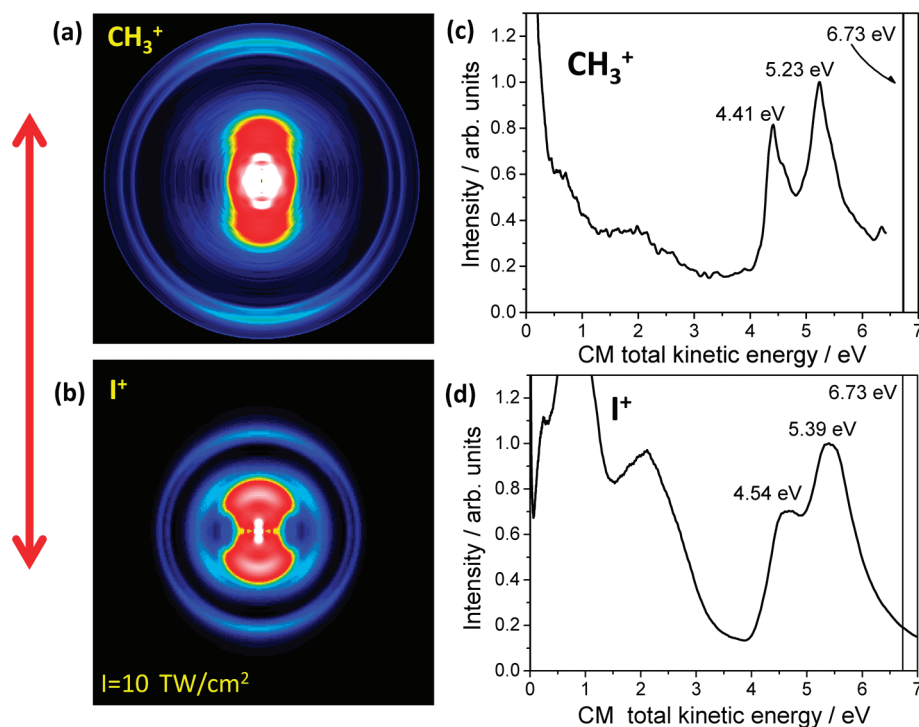


Figure 2. Abel-inverted images (a, b) and center-of-mass kinetic energy distribution (c, d) of CH_3^+ and I^+ for a laser intensity of 10 TW cm^{-2} . The double arrow indicates the polarization direction of the laser electric field. The vertical lines in the kinetic energy distributions indicate the maximum kinetic energy for the fragments if only Coulomb repulsion is considered according to eq 6.

bound to cause a decrease in the available kinetic energy of the fragments.

To provide a basis to discuss the importance of stabilization vs explosion at elongated distances, ab initio calculations of the potential energy curves (PECs) for the CH_3I^{2+} species have been performed using the SA-CASSCF methodology. In Figure 3, all possible PECs for CH_3I^{2+} that correlate with different electronic states of I^+ ($^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$, $^1\text{D}_2$, and $^1\text{S}_0$) are presented (assuming CH_3^+ to be in its ground electronic state). The PECs, subtracted from the Coulomb energy, are presented in the inset.

Most of the calculated PECs show a purely repulsive character, so a fast fragmentation, i.e., explosion, is expected to occur. However, for some potential energy curves correlating with the $\text{I}^+(^3\text{P}_2)$ fragment, the attractive covalence forces in the Franck–Condon region are comparable with the Coulomb force. This causes the appearance of a potential well that can contain metastable states. In those, tunneling to the continuum is always possible, but on a very long time scale. We believe that this type of state is responsible for the stability of the CH_3I^{2+} ion, whose lifetime is long enough so that the species appears in the TOF spectra (microsecond time scale).

The time evolution of the 1D wave packet on the bound PECs of the CH_3I^{2+} correlating with $\text{I}^+(^3\text{P}_2)$ is shown in Figure 4a. As can be seen, the wave packet is bound and does not exhibit dissociation on the picosecond time scale. However, when the wave packet is prepared on a purely repulsive PEC, then it evolves toward the asymptotic region, giving rise to rapid dissociation. Figure 4b shows an example of this behavior corresponding to a repulsive PEC correlating with $\text{I}^+(^3\text{P}_2)$ (Figure 3).

Figure 5 shows the comparison between the experimental and theoretical center-of-mass total kinetic energy distributions for CH_3^+ . The theoretical distribution has been obtained from the

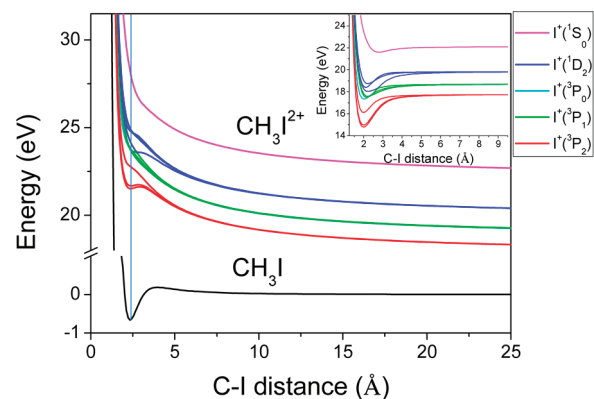


Figure 3. SA-CASSCF adiabatic potential energy curves along the C–I bond for the electronic ground state of the neutral CH_3I and the ground and excited states of the dication CH_3I^{2+} . The potential curves that correlate with the same electronic state of I^+ have been represented with the same color. Three potential energy curves correlating with the $\text{I}^+(^3\text{P}_2)$ fragment lead to the formation of metastable states, preventing fast photofragmentation of the parent ion. The vertical line visually indicates the vertical excitation from the equilibrium distance of CH_3I in the ground electronic state. In the potential energy curves shown in the inset, the Coulomb repulsion has been subtracted to better appreciate the bound character of the different electronic states of the dication.

1D wave packet calculations carried out on the potential energy curves shown above as described in the Theoretical Model section. It must be pointed out that the intensity of the different peaks in the theoretical KER is arbitrary because we have not calculated the transition dipole moments to the different electronic states. Moreover, the total kinetic energy for a given channel

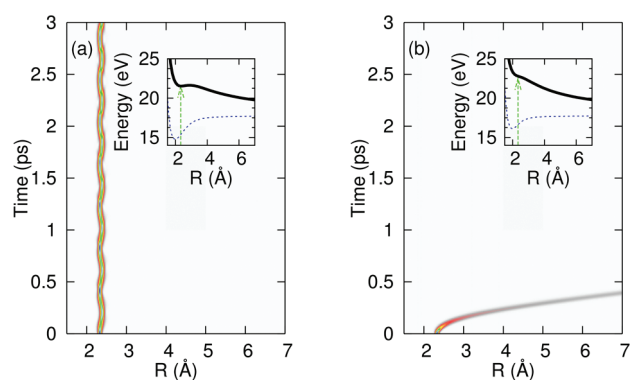


Figure 4. 1D wave packet propagation on two electronic states of CH_3I^{2+} of (a) bound character, correlating with $\text{I}^+(^3\text{P}_2)$, and (b) repulsive character, correlating with $\text{I}^+(^3\text{P}_2)$. The insets sketch the electronic potential energy curves of the CH_3I^{2+} where wave packet propagation takes place with (solid curve) and without (dashed curve) Coulomb contribution.

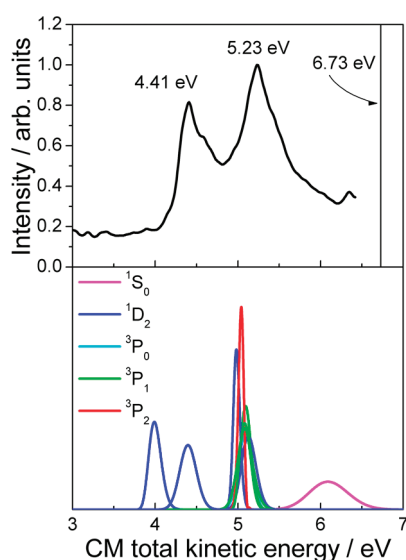


Figure 5. Comparison between the experimental and theoretical center-of-mass total kinetic energy distributions (KER). The theoretical distribution has been obtained from the 1D wave packet calculations on the potential energy curves shown in Figure 3. The KERs obtained from the PECs that correlate with the same electronic state of I^+ have been plotted using the same color for clarity of display.

is related with the deepness of the potential energy curve once the Coulomb repulsion has been subtracted. The width of the peaks in the KER distribution are related with the shape of the PEC; a broader peak in the KER is related with a flatter potential well and vice versa.

Considering the present calculations, the peak at 4.41 eV in the experimental KER shown in Figure 5 can be assigned to the (1, 1) Coulomb explosion channel yielding electronic ground state CH_3^+ and $\text{I}^+(^1\text{D}_2)$. However, the experimental peak at 5.23 eV cannot be assigned to a single (1, 1) Coulomb explosion channel because, according to theory, at this kinetic energy there are several channels contributing.

The discrepancies observed in the position of the peaks (<0.2 eV) when theory and experiment are compared may be

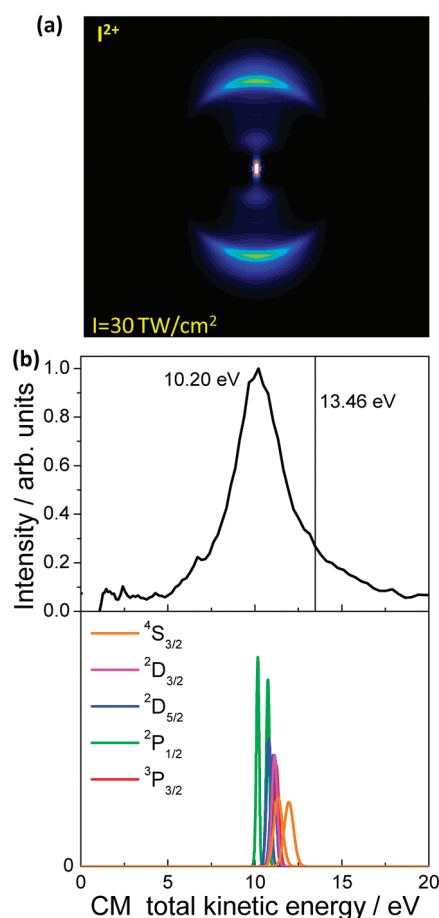


Figure 6. (a) Abel-inverted image of I^{2+} obtained at a laser intensity of 30 TW cm^{-2} . The double arrow indicates the polarization direction of the laser electric field. (b) Comparison between the experimental and theoretical center-of-mass total kinetic energy distributions (KER). The vertical line in the experimental kinetic energy distribution indicates the maximum kinetic energy for the I^{2+} fragment if only Coulomb repulsion is considered according to eq 6. The theoretical distribution has been obtained from the 1D wave packet calculations on the potential energy curves for CH_3I^{3+} shown in Figure 7. The KERs obtained from the PECs which correlate with the same electronic state of I^{2+} have been plotted using the same color for clarity of display.

due to inaccuracies in the ab initio potential energy curves. As commented on above, the observed total kinetic energies for the different (1, 1) Coulomb explosion channels are lower than those calculated considering only Coulomb repulsion forces. However, these energy differences are in agreement with the calculated deviations from pure Coulomb interactions of the PECs represented in the inset of Figure 3.

B. Channel (1, 2). As the intensity of the laser increases, a higher degree of ionization of CH_3I is attained. In this section we will focus on the (1, 2) Coulomb explosion channel leading to CH_3^+ and I^{2+} ions, which appears at laser intensities of about 30 TW cm^{-2} . Figure 6a shows the Abel-inverted image corresponding to the I^{2+} ion. A single, broad, structureless ring with a pronounced anisotropy along the direction of polarization of the laser is observed. The corresponding KER is shown in Figure 6b, where the broad peak centered at 10.2 eV corresponds to the ring described above. The corresponding I^{2+} CM kinetic energy is 1.06 eV.

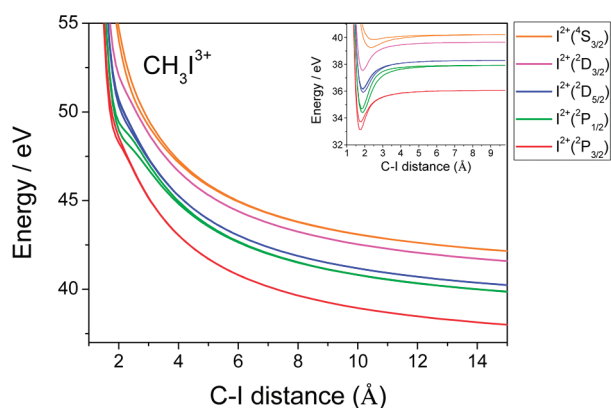


Figure 7. SA-CASSCF adiabatic potential energy curves along the C–I bond for the electronic ground and excited states of the trication CH_3I^{3+} . The potential curves which correlate with the same electronic state of I^{2+} have been represented with the same color. Unlike for CH_3I^{2+} , all calculated potential energy curves for CH_3I^{3+} are repulsive. In the potential energy curves shown in the inset, the Coulomb repulsion has been subtracted.

According to eq 9, the CH_3^+ CM kinetic energy which correlates with I^{2+} is 8.96 eV. This CH_3^+ recoil energy is, however, too large to be detected in our velocity map imaging setup. The fwhm of the peak shown in Figure 6b is about 2 eV. Because the resolution in the zone of 10 eV is estimated to be ≈ 0.9 eV, the broad peak observed in the I^{2+} KER has to be explained as the sum of several contributions.

As for the CH_3I^{2+} species, we have carried out ab initio SA-CASSCF calculations of the ground and excited electronic states of CH_3I^{3+} , which should be responsible for the (1, 2) Coulomb explosion channel. The PECs for CH_3I^{3+} that correlate with different electronic states of I^{2+} ($^2\text{P}_{3/2}$, $^2\text{P}_{1/2}$, $^2\text{D}_{5/2}$, $^2\text{D}_{3/2}$, and $^4\text{S}_{3/2}$) are shown in Figure 7. The PECs, subtracted from the Coulomb energy, are presented in the inset. As can be seen, at variance with CH_3I^{2+} , all PECs for CH_3I^{3+} are repulsive; i.e., the attractive covalence forces in the Franck–Condon region are always significantly smaller than the Coulomb forces. This can explain the absence of a peak in the TOF mass spectrum corresponding to the CH_3I^{3+} species.

We have carried out 1D wavepacket calculations on the PECs shown in Figure 7 and the corresponding KERs obtained from the calculations are depicted in the lower panel of Figure 6b. As can be seen, the calculated KER is in reasonable agreement with experiment, although the calculations predict a narrower distribution. As evidenced by the comparison between theory and experiment, the experimental KER is the result of the combination of several different channels within the (1, 2) Coulomb explosion process. The left part of the experimental peak, in the range of kinetic energies 8–10 eV, can be attributed to excited vibrational states of the CH_3^+ fragment ions. The right tail of the KER extending beyond the expected maximum kinetic energy could be related with higher Coulomb explosion channels, yielding I^{2+} fragments.

Again, the difference between the expected kinetic energy considering only Coulomb repulsive forces and the observed KER for the (1, 2) Coulomb explosion channel is related to the deviations from a pure Coulomb interaction found in the ab initio PECs of the CH_3I^{3+} ion. This interpretation is at variance with the sequential ionization mechanism proposed by Liu et al.¹⁸

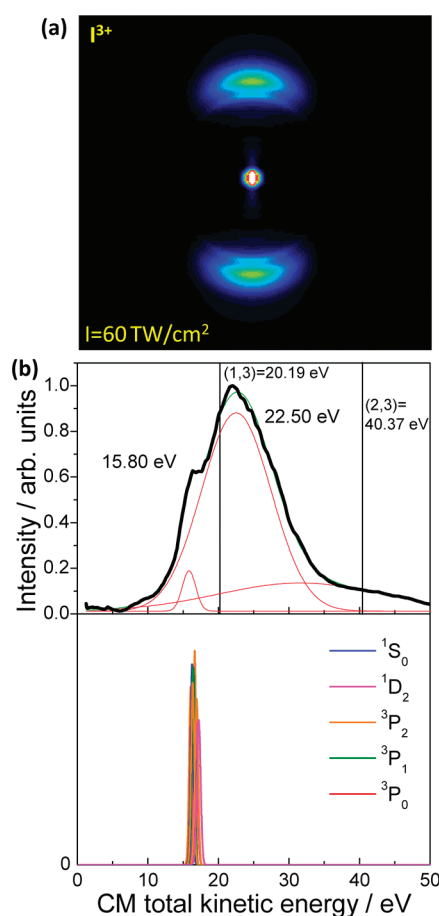


Figure 8. (a) Abel-inverted image of I^{3+} obtained at a laser intensity of 60 TW cm^{-2} . The double arrow indicates the polarization direction of the laser electric field. (b) Comparison between the experimental and theoretical center-of-mass total kinetic energy distributions (KER). The vertical lines in the experimental kinetic energy distribution indicate the maximum kinetic energy for the I^{3+} fragment if only Coulomb repulsion is considered according to eq 6 for the (1, 3) and (2, 3) Coulomb explosion channels. The theoretical distribution has been obtained from the 1D wavepacket calculations on the potential energy curves for CH_3I^{4+} shown in Figure 9. The KERs obtained from the PECs that correlate with the same electronic state of I^{3+} have been plotted using the same color for clarity of display. It must be noticed that the (2, 3) Coulomb explosion channel has not been considered in the theoretical calculations.

They suggested that, if the laser pulse is sufficiently long, during the ionization of CH_3I^{2+} to CH_3I^{3+} , the C–I distance increases up to some critical value. Thus, the Coulomb repulsion energy has to be calculated according to this elongated distance of the two point charges before explosion (R_c), instead of the equilibrium distance (R_e) in eq 6. Using their measured total KER (7.78 eV) and eq 6, they were able to estimate a R_c value of 3.7 Å for the (1, 2) Coulomb explosion channel. In the present work, however, the energy difference finds a natural explanation considering the theoretical PECs for the CH_3I^{2+} and CH_3I^{3+} species.

C. Channel (1, 3). When the laser intensity is further increased, the (1, 3) Coulomb explosion channel is opened. This fact is evidenced by the presence in the TOF mass spectrum of the I^{3+} species that appears at laser intensities around 60 TW cm^{-2} . Figure 8a shows the Abel-inverted image corresponding to the I^{3+} ion. In this case, the ion image displays a main broad structureless and anisotropic ring and a weaker ring with the same

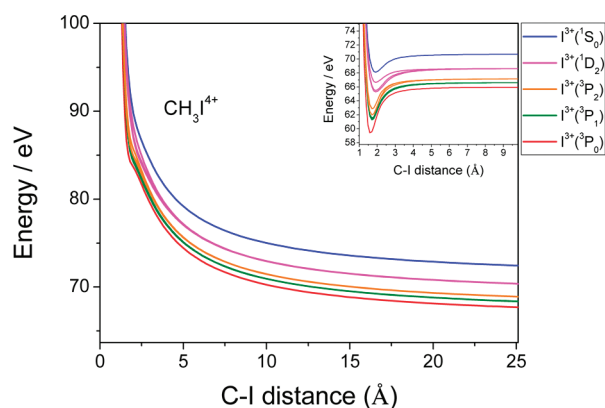


Figure 9. SA-CASSCF adiabatic potential energy curves along the C–I bond for the electronic ground and excited states of the CH_3I^{4+} cation. The potential energy curves that correlate with the same electronic state of I^{3+} have been represented with the same color. In the potential energy curves shown in the inset, the Coulomb repulsion has been subtracted.

overall anisotropy at smaller radii. The corresponding I^{3+} KER extracted from the image is depicted in Figure 8b. The KER has been decomposed into three components by using Gaussian functions with different widths and intensities. The main broad contribution lies in the 22.5 eV kinetic energy region, whereas the observed shoulder at lower kinetic energies peaks at 15.8 eV. The main contribution can be tentatively assigned to the (2, 3) Coulomb explosion channel, yielding I^{3+} and CH_3^{2+} ions. However, we have not observed any CH_3^{2+} in the TOF mass spectrum, most probably due to further Coulomb explosion of the methyl dication into CH_2^+ and H^+ .¹⁸

The peak centered at 15.80 eV in the I^{3+} KER is compatible with the (1, 3) Coulomb explosion channel. In this case, there is an almost perfect agreement between the position of the experimental peak and the theoretical prediction based on 1D wavepacket calculations on the ab initio PECs of the CH_3I^{4+} species depicted in Figure 9. As for the (1, 2) Coulomb explosion channel, the energy difference between the vertical line at 20.19 eV for the (1, 3) Coulomb explosion channel and the observed and calculated peaks in the KER is also compatible with the minima depicted in the inset of Figure 9 for the CH_3I^{4+} PECs.

V. CONCLUSIONS

The combination of femtosecond intense IR laser pulses and the velocity map imaging technique has allowed us to study several $(p, q) = (1, 1)$, $(1, 2)$, and $(1, 3)$ Coulomb explosion channels for CH_3I . Ion images measured for CH_3^+ and I^{q+} ($q \leq 3$) fragments and the corresponding total kinetic energy distributions are in good agreement with reduced dimensionality wavepacket calculations carried out on ab initio potential energy curves for CH_3I^{2+} , CH_3I^{3+} , and CH_3I^{4+} assuming the Ionization Ignition mechanism. The appearance of the CH_3I^{2+} species in the time-of-flight mass spectrum and the general observation that the measured kinetic energy release for CH_3^+ and I^{q+} ($q \leq 3$) is lower than that calculated considering only Coulomb repulsion forces have been rationalized by means of theoretical calculations, both of ab initio potential energy curves and 1D wavepackets, which reveal the existence of bound potentials in the Franck–Condon region of CH_3I^{n+} once the Coulomb repulsion forces are subtracted.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: banares@quim.ucm.es.

ACKNOWLEDGMENT

We thank Prof. Fernando Martín for fruitful discussions. M.E.C. acknowledges financial support from the Spanish Ministry of Education for a FPU fellowship. J.G.-V. is grateful to the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) for a Juan de la Cierva contract. V.L. is supported by CSIC from a JAE-Doc contract. This work has been financed by the Spanish MICINN through Grant No. CTQ2008-02578/BQU, and Consolider program “Science and Applications of Ultrafast Ultraintense Lasers” CSD2007-00013. We also acknowledge the support from the European Marie Curie Initial Training Network Grant No. CA-ITN-214962-FASTQUAST. This research has been performed within the Unidad Asociada Química Física Molecular between Departamento de Química Física of Universidad Complutense de Madrid and CSIC. The facilities provided by the Centro de Asistencia a la Investigación de Espectroscopia Multifotónica y de Femtosegundo (UCM) are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Freeman, R.; Bucksbaum, P. J. *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1991**, 24, 325.
- Augst, S.; Strickland, D.; Meyerhofer, D.; Chin, S.; Eberly, J. H. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 2212.
- Ilkov, F.; Decker, J.; Chin, S. J. *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1992**, 25, 4005.
- Keldysh, L. V. *JETP* **1965**, 20, 1307.
- DeWitt, M. J.; Levis, R. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 7739.
- Lezius, M.; Blanchet, V.; Ivanov, M. Y.; Stolow, A. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 1575.
- McPherson, A.; Luk, T.; Thompson, B.; Boyer, K.; Rhodes, C. K. *Appl. Phys. B: Laser Opt.* **1993**, 57, 337.
- McPherson, A.; Thompson, B.; Borisov, A.; Boyer, K.; Rhodes, C. *Nature* **1994**, 370, 631.
- Rose-Petruck, C.; Schafer, K.; Barty, C. *Appl. Laser Plasma Radiat. II, SPIE* **1995**, 272, 2523.
- Rose-Petruck, C.; Schafer, K.; Barty, C. *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **1997**, 55, 118.
- Zuo, T.; Bandrauk, A. D. *Phys. Rev. A* **1995**, 52, R2511.
- de Nalda, R.; Izquierdo, J. G.; Dura, J.; Bañares, L. J. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 021101.
- de Nalda, R.; Dura, J.; Garcia-Vela, A.; Izquierdo, J. G.; Gonzalez-Vazquez, J.; Bañares, L. J. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 244309.
- Dura, J.; de Nalda, R.; Alvarez, J.; Izquierdo, J.; Amaral, G.; Bañares, L. J. *J. Chem. Phys.* **2008**, 9, 1245.
- Graham, P.; Ledingham, K.; Singhal, R.; Hankin, S.; McCanny, T.; Fang, X.; Kosmidis, C.; Tzallas, P.; Taday, P.; Langley, A. J. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2001**, 34, 4015–4026.
- Siozos, P.; Kaziannis, S.; Kosmidis, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 225, 249–259.
- Kaziannis, S.; Siozos, P.; Kosmidis, C. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 401, 115–121.
- Liu, H.; Yang, Z.; Gao, Z.; Tang, Z. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 044316.
- Wang, Y.; Zhang, S.; Wei, Z.; Zhang, B. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 3846–3851.
- Gitzinger, G.; Corrales, M. E.; Lorient, V.; Amaral, G. A.; de Nalda, R.; Bañares, L. J. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 234313.
- Eppink, A. T. J. B.; Parker, D. H. *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, 69, 3477.
- Baudach, S.; Bonse, J.; Kautek, W. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1999**, 69, S395.

- (23) Garcia, G. A.; Nahon, L.; Powis, I. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 4989.
- (24) Roos, B. O. *Advances in Chemical Physics, An Initio Methods in Quantum Chemistry II*; Wiley-Interscience: New York, 1987.
- (25) Feit, M. D.; Fleck, J. J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 301–308.
- (26) Feit, M. D.; Fleck, J. J. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 2578–2584.
- (27) Feit, M., Jr.; J., F.; Steiger, A. J. *Comput. Phys.* **1982**, *47*, 412–433.
- (28) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Veryazov, V.; Widmark, P. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2851–2858.
- (29) Reiher, M.; Wolf, A. J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2037.
- (30) Reiher, M.; Wolf, A. J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10945.
- (31) Werner, H. J.; et al. *MOLPRO* **2009**, *1*, 2009.
- (32) Werner, H.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5803–5814.
- (33) Knowles, P. J.; Werner, H. *J. Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 514–522.
- (34) Marston, C. C.; Balint-Kurti, G. G. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 3571.
- (35) Feit, M.; Fleck, J., Jr.; Steiger, A. J. *Comput. Phys.* **1982**, *47*, 412–433.
- (36) Feit, M. D.; Fleck, J. J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 301–308.
- (37) Feit, M. D.; Fleck, J. J. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 2578–2584.

4.2 Efecto de la estructura molecular en la dinámica resuelta en tiempo de la familia de yoduros de alquilo

La relación entre la estructura molecular estática y la reactividad química ha sido uno de los principales temas de interés dentro del campo de la Química Orgánica durante años. Por ejemplo, la sustitución electrofílica en moléculas bencénicas monosustituidas ha sido empleada de manera extensiva para modificar, a capricho del experimentador, la regioselectividad de estos compuestos, favoreciendo o no el ataque en una determinada posición (orto, meta o para) del anillo [148]. Sin embargo, los efectos estructurales en la dinámica de reacciones han sido mucho menos estudiados.

El estudio de la dinámica de una molécula implica el análisis de las fuerzas que actúan sobre sus constituyentes. Las interacciones electrostáticas son las principales fuerzas en un sistema molecular, por lo que la determinación del campo de fuerzas electrostático, dependiente paramétricamente de las coordenadas nucleares en la aproximación de Born-Oppenheimer, y que se denomina *Superficie de Energía Potencial (SEP)*, es lo que permite describir el comportamiento químico de dichos sistemas.

Los estados electrónicos excitados de las moléculas dan lugar a distintas SEPs que pueden interaccionar entre sí. Estas interacciones pueden implicar la existencia de regiones en las que existe degeneración energética (por ejemplo, intersecciones cónicas, ICs). Las ICs [149] se corresponden con estructuras electrónicas moleculares que sirven de “paso” en procesos de decaimiento electrónico no radiativo entre distintos estados electrónicos que tengan la misma multiplicidad de espín.

Las intersecciones cónicas desempeñan un papel crucial en la descripción de la dinámica no adiabática en estados electrónicos excitados de moléculas poliatómicas y su estudio atrae una atención creciente. Esto se debe a que el papel de las ICs en la dinámica de estados excitados en reacciones fotoquímicas es análogo al papel del estado de transición en la dinámica de reacciones químicas bimoleculares inducidas por colisiones de energía suficiente. Para la dinámica de las reacciones químicas que transcurren en el estado fundamental, las “Reglas de Polanyi” [150] relacionan las características topográficas del estado de transición, la masa de los átomos que reaccionan y la energética del proceso, con la relación o *ratio* de los diferentes productos de salida, así como la energía de los mismos. Desafortunadamente, no hay disponible un conjunto análogo de reglas para describir la dinámica en estados excitados de moléculas poliatómicas.

Que las intersecciones cónicas sean o no relevantes a la hora de describir la dinámica en estados excitados depende de diversos factores. El primero concierne a si la IC es conformacional y energéticamente accesible desde la configuración del estado excitado inicialmente. La energía de la IC puede ser importante, especialmente cuando está localizada por encima del mínimo de la SEP y la molécula relaja a este mínimo antes de que la conversión

4.2 EFECTO DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR EN LA DINÁMICA RESUELTA EN TIEMPO DE LA FAMILIA DE YODUROS DE ALQUILO

interna tenga lugar. En este caso, la diferencia entre la IC y el mínimo representa una barrera efectiva que la molécula debe superar. Análogamente al comportamiento de una barrera de potencial en la Teoría del Estado de Transición [150], las ICs con barreras energéticas pequeñas generalmente presentan velocidades de relajación más rápidas que aquellas que presentan barreras mayores. Estrechamente relacionada se encuentra la cantidad de exceso de energía disponible por la molécula para alcanzar la IC. Se espera que moléculas con gran exceso de energía interna presenten relajaciones no adiabáticas a través de intersecciones cónicas más rápidas que aquellas que tengan un menor exceso de energía. Además, podría decirse que tan importantes son las características topográficas de las ICs como los factores dinámicos que afectan a las trayectorias sobre el estado electrónico excitado, donde por factores dinámicos entendemos dinámicas moleculares que promueven o inhiben cruces no adiabáticos en trayectorias sobre estados electrónicos excitados. Análogamente al modelo unidimensional desarrollado por Landau-Zener [151,152], en el que se predice la probabilidad de salto entre dos SEP que presentan un cruce evitado, la velocidad de la trayectoria cerca de la IC se espera que afecte a la relación entre la dinámica adiabática y no adiabática.

A pesar del enorme desarrollo en años recientes de los métodos de cálculo de dinámica molecular, la descripción adecuada de la dinámica multidimensional de reacciones gobernadas por intersecciones cónicas en sistemas poliatómicos no ha sido posible de forma general, de modo que no contamos con un conjunto de “reglas de oro” equivalentes a las postuladas por Polanyi [150].

Mientras tanto, investigaciones fenomenológicas, como el estudio experimental del efecto de los sustituyentes, son de gran utilidad para la consecución de este objetivo. En este sentido, Stolow *et al.* y Soep *et al.* publicaron una serie de experimentos en los que estudiaron el efecto que tiene en la dinámica de reacciones fotoquímicas gobernadas por intersecciones cónicas, el hecho de modificar los sustituyentes de anillos bencénicos [153], etilenos [154], [155], ciclopentadienos [156,157], y α -enonas [158], empleando para ello la técnica de espectroscopia fotoelectrónica resuelta en tiempo. El punto clave de estos estudios es aclarar el papel de la estructura electrónica, de la densidad de estados y de la laxitud o rigidez de la estructura molecular en la dinámica electrónica no adiabática modificando sistemáticamente los sustituyentes de los esqueletos de las familias moleculares anteriormente citadas.

Soep *et al.* [154,155], en sus estudios sobre etilenos sustituidos, han revelado movimientos de paquetes de ondas vibracionales inducidos por el paso a través de una intersección cónica. Por su parte, Stolow *et al.* [158], en un reciente y detallado estudio sobre la dinámica del estado excitado de diferentes α,β -enonas (acroleína, metil, vinil-cetona, crotonaldeído y metacroleína), han observado que la localización del sustituyente metilo en el esqueleto acroleínico (2-propenal) hace que las fotodinámicas que presentan estas moléculas sean muy distintas, a pesar de que la energética y la topología de las ICs en todas ellas sean muy similares. Esto proporciona una clara evidencia de la importancia de movimientos vibracionales específicos y de la densidad de estados en el paso a través de intersecciones cónicas. En cierto modo, el objetivo de estos autores ha sido encontrar una equivalencia a las conocidas “Reglas de Polanyi” extensiva a la dinámica de los estados excitados de moléculas poliatómicas, averiguando si la dinámica vibracional de una molécula podría o no repercutir en

la dinámica de la intersección cónica tanto o más que las propias características topográficas del cruce.

Del mismo modo, en el presente trabajo de investigación, el objetivo ha sido explorar qué papel ejerce la presencia de sustituyentes sobre la dinámica química de ruptura de un enlace determinado, el C-I, medida en términos de los tiempos de la reacción de disociación del enlace y de los rendimientos cuánticos del proceso.

Concretamente, se ha estudiado la fotodisociación resuelta en tiempo de una serie de yoduros de alquilo, RI, que comparten la misma coordenada de reacción (ruptura del enlace C-I) pero que presentan variaciones estructurales en la cadena alquílica del radical R, que pueden ser "lineales" (sin cadenas laterales) o "ramificados" (con cadenas laterales). Las moléculas que hemos denominado "lineales" estudiadas son los yoduros de metilo (CH_3I), etilo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$), *n*-propilo ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$) y *n*-butilo ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$), y las "ramificadas" son los yoduros de *iso*-propilo ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$) y *tert*-butilo ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$). Su estructura química se muestra en la Figura 4.1.

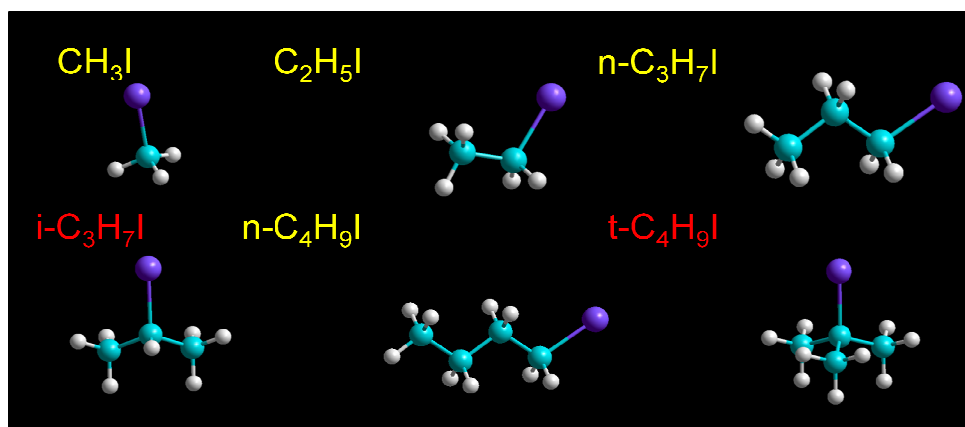


Figura 4.1: Estructura de las moléculas "lineales" (con fórmula molecular en amarillo) y "ramificadas" (con fórmula molecular en rojo) estudiadas.

Para todas las moléculas ensayadas se ha estudiado la dinámica de fotodisociación resuelta en tiempo en la primera banda de absorción, o banda A, a través de distintos canales de reacción, mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones combinada con esquemas de bombeo-sonda con pulsos laser de femtosegundos, lo que proporciona, además de la distribución de energía cinética de los fragmentos o fotoelectrones en función del tiempo, la distribución angular de los mismos.

Como veremos a continuación, para todas estas moléculas la banda A es un continuo de absorción sin estructura localizado en la región del UV entre 220 nm y 350 nm, cuyo máximo se encuentra en torno a 260 nm.

El yoduro de alquilo más pequeño, el yoduro de metilo (CH_3I), es sin lugar a dudas la molécula más estudiada. Para el CH_3I , con simetría C_{3v} , la configuración electrónica fundamental es $(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2(2e)^4$, que da lugar a un único término espectral de simetría 1A_1 . El orbital molecular $2e$ corresponde a un orbital $5p$ no enlazante localizado en el átomo de yodo. La banda A nace de una transición $\sigma^* \leftarrow n$ localizada sobre el enlace C-I, donde un electrón no enlazante $5p$ del yodo es promocionado al orbital molecular antienlazante

4.2 EFECTO DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR EN LA DINÁMICA RESUELTA EN TIEMPO DE LA FAMILIA DE YODUROS DE ALQUILO

disponible de más baja energía $5\sigma^*$. La configuración electrónica final da origen a dos estados electrónicos en el límite de acoplamiento espín-órbita débil: 3E y 1E . Sin embargo, debido al fuerte acoplamiento espín-órbita, en realidad la configuración electrónica del CH_3I da lugar a cinco estados: E , E , A_1 , A_1 y E para $\Omega=2,1,0_+,0_-$ y 1 , respectivamente [159]; o designando en notación de Mulliken [160] 3Q_2 , 3Q_1 , $^3Q_{0+}$, $^3Q_{0-}$ y 1Q_1 . De los cinco estados definidos, sólo tres son accesibles por transiciones permitidas por dipolo: una paralela, $^3Q_{0+}$ (a la que a partir de ahora nos referiremos como 3Q_0) mayoritaria, y dos perpendiculares, 3Q_1 y 1Q_1 , minoritarias, que contribuyen con menos del 2% a la absorción total, como puede verse en la Figura 4.2.

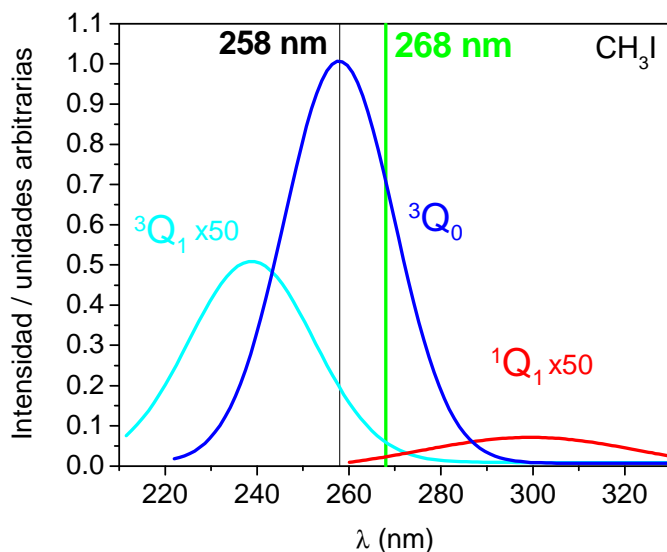


Figura 4.2: Representación del espectro de absorción experimental y descomposición espectral correspondiente a los tres estados que contribuyen a la absorción: 3Q_0 , 3Q_1 y 1Q_1 . Las curvas correspondientes a los estados 3Q_1 y 1Q_1 aparecen magnificadas un factor 50, ya que su contribución a la absorción total es inferior al 2%. Adaptado de la referencia [161].

Dado que la fotodisociación del CH_3I es directa (el tiempo de disociación, $t_{\text{dis}} \sim 100 \pm 20$ fs, es mucho menor que el periodo de rotación, $t_{\text{rot}} \sim 1$ ps [162]) se debe mantener la simetría del estado inicial de la molécula en el proceso de ruptura del enlace C-I. Sin embargo, como puede observarse en el diagrama de superficies de energía potencial representado en la Figura 4.3 [145], existe un cruce no adiabático entre los estados 1Q_1 y 3Q_0 . Estudios teóricos [163,164], revelan que la simetría C_{3v} que caracteriza a la molécula objeto de estudio, evita las interacciones entre dichos estados por restricciones geométricas. Por tanto, debe existir una ligera distorsión del ángulo $\text{H}_3\text{C-I}$ durante la disociación, rompiendo ligeramente la simetría C_{3v} del CH_3I , lo cual posibilita el cruce entre las curvas $^3Q_0 \rightarrow ^1Q_1$.

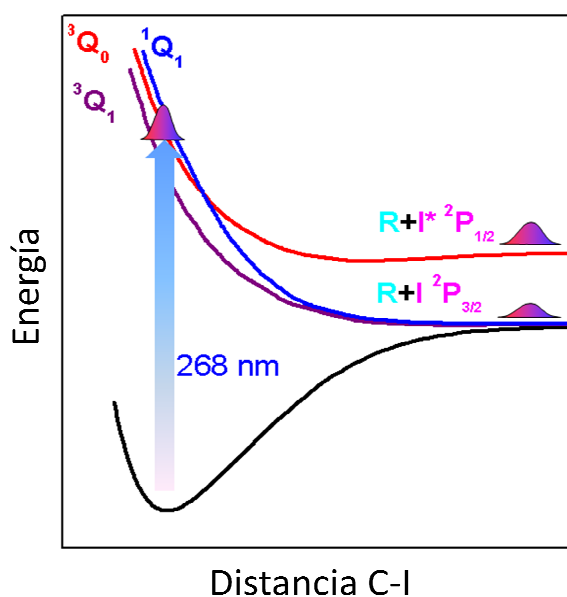


Figura 4.3: Representación esquemática de las curvas de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción C-I correspondientes a la reacción de fotodisociación de los yoduros de alquilo en la banda A a 268 nm. El pulso laser de bombeo prepara un paquete de ondas en la superficie de energía potencial 3Q_0 , el cual evoluciona para dar $R + I(^2P_{1/2})$. En el cruce no adiabático con la superficie 1Q_1 , parte del paquete de ondas pasa a esta superficie para dar $R + I(^2P_{3/2})$.

Para establecer la similitud del mecanismo de absorción en el ultravioleta entre todas las moléculas estudiadas, se han medido los espectros de absorción en fase gaseosa de toda la serie mediante un espectrómetro UV-VIS (JASCO V-630), que aparecen en la Figura 4.4.

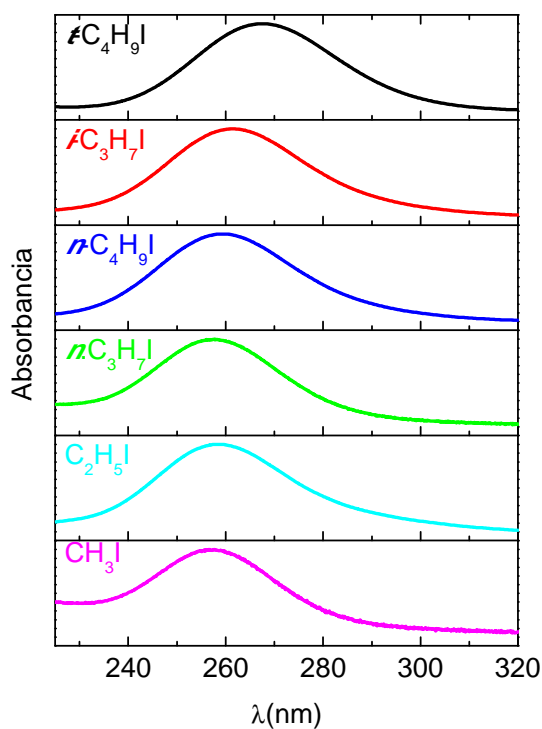


Figura 4.4: Espectros de absorción UV en fase gaseosa de las moléculas CH_3I , C_2H_5I , $n-C_3H_7I$, $n-C_4H_9I$, $i-C_3H_7I$ y $t-C_4H_9I$.

4.2 EFECTO DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR EN LA DINÁMICA RESUELTA EN TIEMPO DE LA FAMILIA DE YODUROS DE ALQUILO

Como puede observarse en la Figura 4.4, el máximo de absorción para las moléculas lineales se sitúa en torno a 260 nm, encontrándose un ligero desplazamiento batocrómico para las moléculas que presentan ramificación en su estructura, lo que indica que las características del proceso de absorción son muy similares para todas las moléculas estudiadas.

Este hecho fue observado también por Gedanken [165] quien llevó a cabo experimentos de dicroísmo circular magnético para las moléculas de yoduro de metilo, etilo y tert-butilo, con el objetivo de determinar la contribución relativa de los tres estados accesibles por transiciones permitidas por dipolo 3Q_0 , 3Q_1 y 1Q_1 . Estos autores concluyeron que el estado 3Q_0 cuenta con el 70-80 % de la fuerza del oscilador cerca del máximo de absorción de la banda A para todas las moléculas estudiadas, aunque la contribución de los estados 3Q_1 y 1Q_1 es apreciable en los extremos de la misma.

La reacción de fotodisociación para todos los RI se inicia con la absorción de un fotón de 268 nm, como se indica en la Figura 4.3. Tras formarse el paquete de ondas en la superficie de energía potencial 3Q_0 , este evoluciona hasta llegar a la intersección cónica con el estado 1Q_1 , donde parte del paquete de ondas es transferido a dicho estado. El paquete de ondas que se propaga en la superficie 3Q_0 conduce a la formación de $R + I^*(^2P_{1/2})$, en distintos estados vibro-rotacionales del radical R, mientras que el paquete de ondas que se propaga en la superficie 1Q_1 conduce a la formación de $R + I(^2P_{3/2})$, también en distintos estados vibro-rotacionales de R.

Desde un punto de vista teórico, la reacción de disociación del CH_3I puede aproximarse utilizando un modelo de molécula pseudotriatómica (XCI), donde X es un pseudoátomo correspondiente al grupo H_3 situado en el centro de masas de los tres átomos de H a una distancia de enlace fija C-X en el eje C_{3v} [166]. No obstante, para el resto de moléculas objeto de estudio este tratamiento no es aplicable. A medida que el grupo alquilo comienza a ser más pesado y ramificado, el carácter multidimensional de la fotodisociación debe ser considerado. Estudios de fotodisociación de las moléculas CH_3I , C_2H_5I , $i-C_3H_7I$ y $t-C_4H_9I$, llevados a cabo por Kinsey y colaboradores [167] y Valentini y colaboradores [168] mediante espectroscopia Raman resonante, muestran, tal y como se puede observar en la Figura 4.5 para C_2H_5I y $t-C_4H_9I$, una larga progresión de bandas de combinación tensión-deformación, adicionales a la progresión de sobretonos del modo de tensión de enlace C-I ($\nu_3 \approx 530\text{ cm}^{-1}$), que típicamente se encuentra en los espectros Raman del CH_3I .

Esto parece sugerir que la coordenada de reacción pierde su carácter unidimensional para convertirse en una combinación multidimensional de diferentes modos de tensión y deformación a medida que crece el tamaño de R.

Este hecho despertó nuestro interés en estudiar la influencia del radical en la relación entre los dos canales de reacción existentes, $R + I(^2P_{3/2})$ y $R + I^*(^2P_{1/2})$, sobre los tiempos de reacción de ambos canales, así como en las distribuciones angulares y distribuciones de energía interna de los radicales alquilo y el rendimiento cuántico al excitar los diferentes yoduros de alquilo RI en la banda A a 268 nm. Los resultados del trabajo correspondiente fueron descritos en la siguiente publicación:

Art. 2. Structural dynamics effects on the ultrafast chemical bond cleavage of a photodissociation reaction. **María E. Corrales**, Vincent Lorient, Garikoitz Balerdi, Jesús González-Vázquez, Rebeca de Nalda, Luis Bañares and Ahmed H. Zewail. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 8703 (2014)

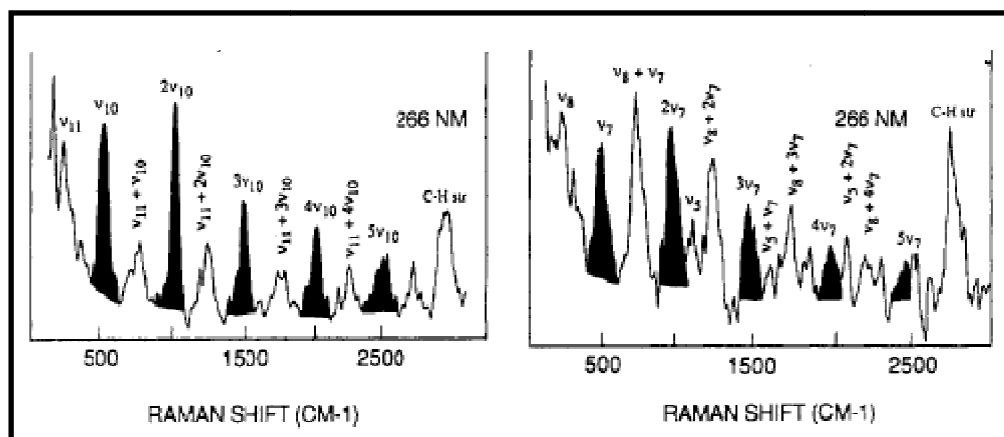


Figura 4.5: Espectro Raman del yoduro de etilo (panel de la izquierda) y yoduro de tert-butilo (panel de la derecha) medido para una longitud de onda de excitación de 266 nm. La progresión de sobretonos del modo de tensión C-I está indicado en los espectros mediante el sombreado de los picos (ν_{10} y ν_7 para el yoduro de etilo y tert-butilo, respectivamente). En el panel de la derecha se observa cómo la intensidad de la progresión tensión-deformación $\nu_8 + \nu_7$ presenta mayor intensidad que la progresión tensión C-I (ν_7). Adaptado de la referencia [168].

En este trabajo se presentan medidas resueltas en tiempo del proceso de fotodisociación en la banda A de la serie de moléculas presentada más arriba. La descripción del proceso de ruptura del enlace C-I se ha centrado en dos aspectos. Por un lado, la medida de la distribución de energía cinética final del fragmento yodo ha permitido observar profundos cambios en las distribuciones de energía interna (vibro-rotacional) en el co-fragmento radical R, como consecuencia de la fotodisociación. En términos generales, los radicales más sencillos aparecen con un menor grado de excitación vibro-rotacional que los más complejos y el proceso de ruptura posee un carácter más "explosivo" y unidimensional. A medida que los radicales son más complejos, estos retienen una mayor proporción de energía disponible en forma de energía interna, y la disociación va adquiriendo un carácter marcadamente multidimensional. Se observan también diferencias entre radicales lineales, que tienden a presentar una mayor proporción de energía interna en rotación, y ramificados, que tienden a presentar una mayor proporción de energía en vibración.

Se determinaron asimismo los tiempos de la reacción de ruptura, a través del cronometraje de la aparición del fragmento yodo, observándose una progresiva ralentización de la reacción a medida que se alarga la cadena lineal. Con respecto a las moléculas lineales, para las moléculas con radicales ramificados se observan sorprendentemente tiempos de reacción menores. En definitiva, la interacción entre el modo vibracional de tensión C-I asociado a la coordenada de reacción y el resto de grados de libertad de la molécula asociados a la estructura del radical, produce cambios en el tiempo de ruptura del enlace C-I, así como en el rendimiento cuántico relativo de los diferentes productos de reacción: $I(^2P_{3/2})$ y $I(^2P_{1/2})$.

4.2 EFECTO DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR EN LA DINÁMICA RESUELTA EN TIEMPO DE LA FAMILIA DE YODUROS DE ALQUILO

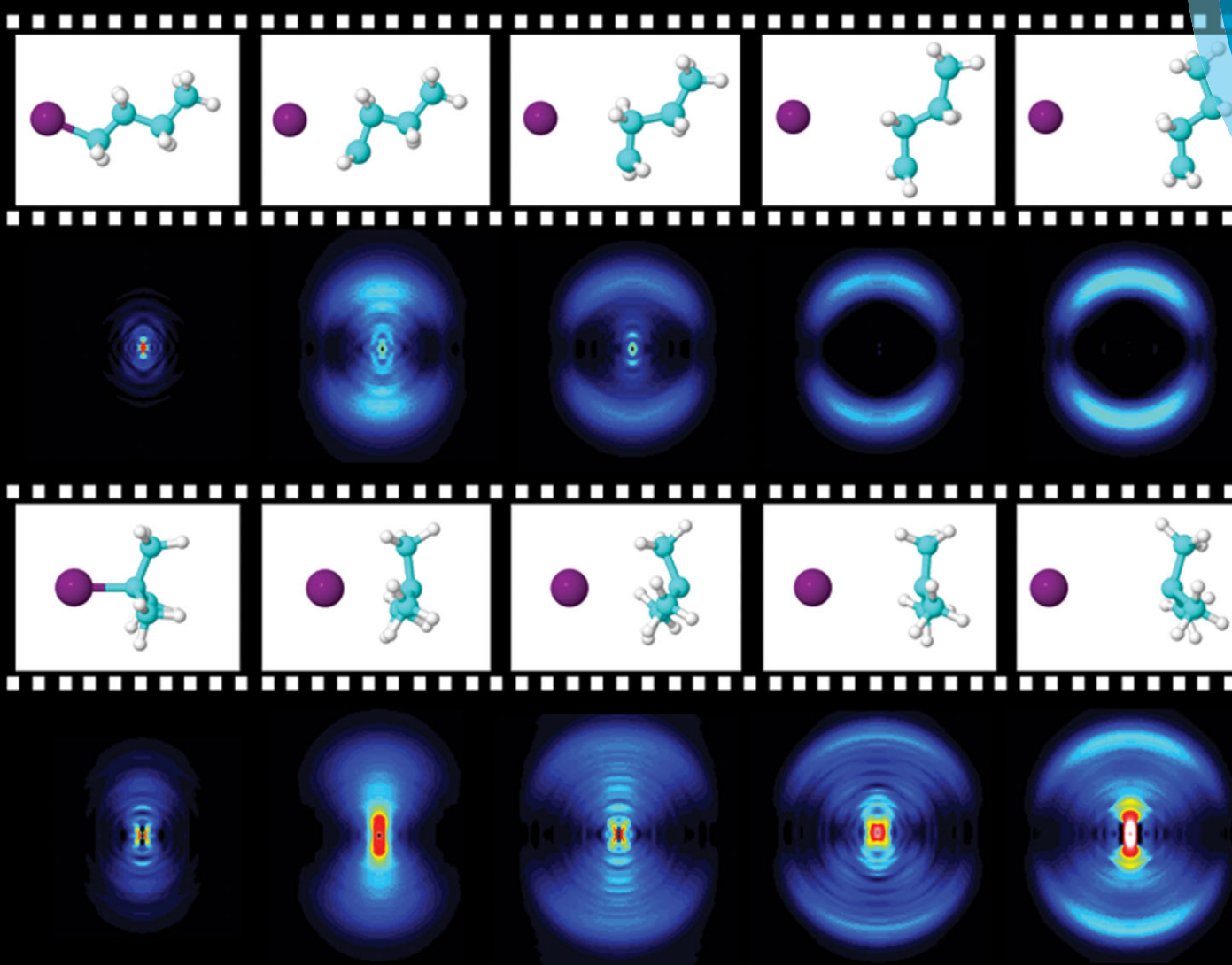
Los resultados experimentales que se muestran en el **Art. 2** han sido interpretados por medio de cálculos de trayectorias clásicas de dimensionalidad completa *on-the-fly*, calculándose la energía potencial y los gradientes en cada paso de la trayectoria por métodos *ab initio*. Los cálculos se realizaron en la superficie 3Q_0 forzando el salto no adiabático a la superficie 1Q_1 , describiendo, por tanto, únicamente el canal $R + I(^2P_{3/2})$. Estos cálculos han sido realizados por el Dr. Jesús González Vázquez.

En relación con este tema, existe una parte sustancial de trabajo de Tesis Doctoral que no se recoge en el **Art. 2**, y que ha consistido en la determinación del rendimiento cuántico relativo de los diferentes productos de reacción, $I(^2P_{3/2})$ y $I(^2P_{1/2})$, por medio de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de fotoelectrones combinada con esquemas de bombeo-sonda con pulsos laser de femtosegundos. Estos experimentos quedan recogidos a continuación del **Art. 2** en el **Anexo 1**.

PCCP

Physical Chemistry Chemical Physics

www.rsc.org/pccp



ISSN 1463-9076



PAPER

Luis Bañares, Ahmed H. Zewail *et al.*
Structural dynamics effects on the ultrafast chemical bond cleavage of a photodissociation reaction

Structural dynamics effects on the ultrafast chemical bond cleavage of a photodissociation reaction†

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 8812

María E. Corrales,^a Vincent Lorient,^{ab} Garikoitz Balerdi,^a Jesús González-Vázquez,^{ab} Rebeca de Nalda,^b Luis Bañares*^a and Ahmed H. Zewail*^c

The correlation between chemical structure and dynamics has been explored in a series of molecules with increasing structural complexity in order to investigate its influence on bond cleavage reaction times in a photodissociation event. Femtosecond time-resolved velocity map imaging spectroscopy reveals specificity of the ultrafast carbon–iodine (C–I) bond breakage for a series of linear (unbranched) and branched alkyl iodides, due to the interplay between the pure reaction coordinate and the rest of the degrees of freedom associated with the molecular structure details. Full-dimension time-resolved dynamics calculations support the experimental evidence and provide insight into the structure–dynamics relationship to understand structural control on time-resolved reactivity.

Received 21st November 2013,
Accepted 18th December 2013

DOI: 10.1039/c3cp54677b

www.rsc.org/pccp

Introduction

The relationship between static molecular structure and chemical reactivity has been a cornerstone in organic chemistry over the years. For instance, electrophilic substitution in aromatic molecules has been extensively employed to tune chemical reactivity in specific chemical attack sites (*ortho*, *meta* and *para*) and to define different synthesis routes.¹ However, the relation between the dynamics associated with key structural changes in the molecule and the outcome of a chemical reaction has been much less explored. In a series of papers, Stolow and co-workers and Soep and co-workers studied substituent effects on the photochemical dynamics at conical intersections in a series of molecules like substituted benzenes,² ethylenes,^{3,4} cyclopentadienes^{5,6} and α,β -enones⁷ by using ultrafast photoelectron spectroscopy. The key point in those studies was to discern the role of electronic structure, density of states and floppiness or rigidity of the molecular structure in the

electronically non-adiabatic dynamics by systematic chemical substitution. In a way, the aim was to find an equivalent of the “Polanyi rules”⁸ for excited state polyatomic dynamics, in such a way that specific vibrational dynamics at conical intersections would be as important to dynamics as are the topographical features of the conical intersections themselves.⁵

In the present work, the aim is to demonstrate the role of the dynamics associated with key structural changes in the molecule to influence reactivity in terms of reaction times in photodissociation. In a series of molecules containing the same reaction coordinate but different extended structures, we show a correlation between the reaction (bond cleavage) time and the dynamics associated with the chemical structure of the molecule. Specifically, we have examined a series of R–I molecules sharing the same carbon–iodine (C–I) reaction coordinate but with varying alkyl radical chain R, which makes the molecule either linear (unbranched) or branched. The linear molecules studied are CH₃I, C₂H₅I, *n*-C₃H₇I and *n*-C₄H₉I, and those branched are *i*-C₃H₇I and *t*-C₄H₉I (chemical structures are shown in Fig. 2).

Time-resolved measurements (reaction times for the C–I bond cleavage in the first absorption band of the molecules) have been carried out by means of femtosecond velocity map imaging spectroscopy,^{9,10} which provides in addition the angular and velocity distributions of the fragments as a function of time. This series of molecules shares the same electronic structure upon absorption of a UV femtosecond laser pulse at 268 nm and a common C–I dissociation mediated by a conical intersection between two optically active electronically excited states, the ¹Q₁ and ³Q₀ states, in the so-called A-band^{10,11} (see Fig. 1).

^a Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas (Unidad Asociada I+D+i al CSIC), Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain. E-mail: lbanares@ucm.es; Fax: +34 913944135; Tel: +34 913944228

^b Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, C/ Serrano, 119, 28006 Madrid, Spain

^c Physical Biology Center for Ultrafast Science & Technology, Arthur Amos Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125, USA. E-mail: zewail@caltech.edu

† Electronic supplementary information (ESI) available: Transients for the photodissociation reaction yielding spin-orbit excited I*(²P_{1/2}) for the different alkyl iodides studied. Potential energy curves calculated at the CASPT2 level of theory for all molecules studied. Movies of specific on-the-fly trajectories for all the molecules in both the linear and branched series. See DOI: 10.1039/c3cp54677b

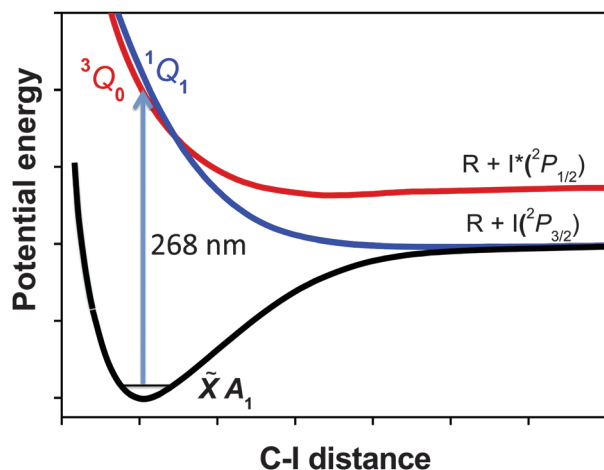


Fig. 1 Schematic representation of the relevant potential energy curves along the C–I distance for the electronic states involved in the A-band photodissociation of the RI alkyl iodides studied in this work. After one-photon 268 nm excitation the 3Q_0 state, which correlates with $R + I^*(^2P_{1/2})$, is accessed. A non-adiabatic crossing with the 1Q_1 state allows production of $R + I(^2P_{3/2})$.

The clocking of the reactions is carried out by a time-delayed femtosecond laser pulse, which can resonantly multiphoton ionize the iodine fragments both in the ground and spin-orbit excited states, $I(^2P_{3/2})$ and $I^*(^2P_{1/2})$, respectively.

Methodology

Femtosecond pump–probe velocity map imaging spectroscopy has been used to measure photodissociation reaction times of the series of molecules depicted in Fig. 2. In all cases, the excitation to the maximum of the A-band is carried out by a femtosecond pump laser centered at 268 nm (1 μ J per pulse) corresponding to the third harmonic of a fraction of the output of an amplified femtosecond laser system, 3.5 mJ pulses of 50 fs duration at 1 kHz repetition rate with a central wavelength of 804 nm. The probe laser pulse, centered at 304.5 nm to ionize the iodine fragment atoms by (2+1) resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) ($I(^2P_{3/2})$ through the $6p^4D_{7/2}$ and $6p^4D_{1/2}$ states, and $I^*(^2P_{1/2})$ through the $6p^4P_{3/2}$ and $6p^4D_{1/2}$ states) and with typically 5 μ J per pulse, is generated in an optical parametric amplifier (OPA) pumped by a fraction of the fundamental laser output after frequency quadrupling the 1333.8 nm signal pulse. Given the bandwidth of the probe laser, both $I(^2P_{3/2})$ and $I^*(^2P_{1/2})$ fragments can be resonantly ionized at 304.5 nm. The delay between the pump and probe pulses is controlled by a motorized delay stage placed at the probe laser arm that allows time steps as low as 1 fs. The two laser beams are focused with a 25 cm focal length lens onto a pulsed molecular beam inside a differentially pumped vacuum chamber. The molecular beam is generated by expansion of the molecule of interest at 0 °C or room temperature, seeded in He, at a total pressure of 1.5–2 bars, through a 0.5 mm diameter nozzle, 1 kHz cantilever piezoelectric pulsed valve. A 1 mm diameter skimmer separates the expansion and ionization

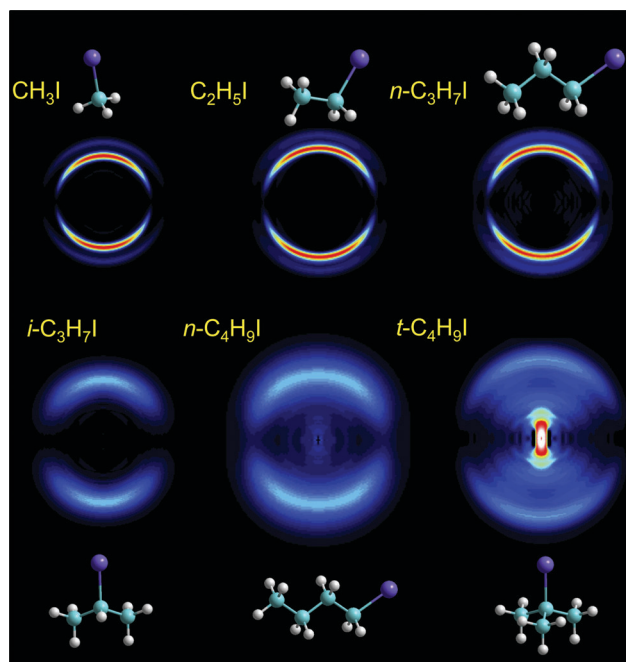


Fig. 2 Abel inverted iodine images measured in femtosecond pump–probe velocity map imaging experiments for the series of alkyl iodide molecules. The pump laser pulse (268 nm) excites the molecules to the maximum of the first absorption A-band. The probe laser pulse (304.5 nm) ionizes the iodine fragments by (2+1) REMPI both in the ground ($^2P_{3/2}$) and spin-orbit excited ($^2P_{1/2}$) states. The time delay between the pump and probe pulses is 1 ps. In the images, the radius is proportional to the velocity of the fragments. The linear polarization of the lasers is vertical.

chambers, where the molecular beam interacts with the laser pulses. Generated ions are extracted by a set of electrostatic lenses working in velocity mapping configuration,⁹ and mass separated in a 50 cm field-free region time-of-flight (TOF) mass spectrometer. Ion spheres are projected onto a detector consisting of a dual microchannel plate (MCP) in Chevron configuration coupled to a phosphor screen and a Peltier-cooled 12-bit charge-coupled device camera. The front MCP plate is gain-gated in order to achieve mass selection. Kinetic energy-radius calibration is done by measuring resonantly ionized $CH_3(\nu = 0)$ fragments at 333.45 nm after photodissociation of CH_3I at 268 nm, taking advantage of the well known kinetic energy release (KER) for both $I^*(^2P_{1/2})$ and $I(^2P_{3/2})$ yielding channels. Ion images are Abel inverted using the polar basis set expansion (pBASEX)¹² method and a Levenberg–Marquardt squared residuals minimization algorithm¹³ is used for fits to the data. The instrument temporal response time, considered as the temporal cross-correlation of the pump and probe pulses, was measured by 1+1' multiphoton ionization of Xe, obtaining a value of 150 fs. This same method was used to determine time-zero *in situ*.

Ab initio CASPT2 electronic structure calculations of the ground and excited potential energy curves including spin-orbit have been carried out for all the molecules studied. In these calculations, the potential energy was evaluated as a function of the C–I distance and at each point the geometry of the molecule was optimized at the CAS(6,4)/ANO-L level of

theory along with State Average (SA) wavefunctions. The energy was corrected with perturbation theory in its multireference form CASPT2. The basis set ANO-L was contracted to be equivalent to a triple zeta polarized one and the active space includes the orbitals of the two lone pairs of the iodine and the bonding and antibonding orbitals of C–I. The Hamiltonian was modified using the Douglas–Kroll approximation to consider relativistic effects. The geometries were optimized and their frequencies calculated at the single-state CASPT2 level of theory, for the ground electronic state, with analytical gradients as implemented in the MOLPRO package.¹⁴ In this case, we include an SA of three singlet states in a SA3-CAS(6,4) calculation. In order to describe correctly the adiabatic energies, singlet point calculations were performed at this geometry including the previous singlet SA3-CAS(6,4) and another SA3-CAS(6,4) for the triplet states, and the energies were recalculated using MS-CASPT2,¹⁵ independently of singlet and triplet states. Finally, spin–orbit coupling was taken into account using the AMFI approximation and the corresponding singlet–triplet Hamiltonian was diagonalized. These single point calculations were done using MOLCAS¹⁶ and they reveal that the dissociation energies, the shape of the relevant potential energy curves and the position of the $^3Q_0/{}^1Q_1$ conical intersection are similar for the different molecules studied (see Table 1).

On-the-fly adiabatic full-dimension classical trajectory calculations have been run using a modified version of SHARC,²¹ where the surface hopping algorithm was removed, but spin–orbit coupling was considered in the evaluation of the gradients. The on-the-fly trajectory calculations use a smaller basis set of Stoll and co-workers for the valence electrons of C and I, with its corresponding pseudo-potentials for the inner electrons, and a DZP for the H-atom (CAS/ECP method). The trajectories are started at the Franck–Condon region of the 3Q_0 surface and once at the conical intersection with the 1Q_1 surface a crossing with unity probability is forced, so that the trajectories end in the $I(^2P_{3/2}) + CH_3$ asymptote. About 10 trajectories sampling different initial conditions according to a Wigner distribution have been run for each molecule. Due to the lack of dynamic electronic correlation in the CASSCF method, the calculated dissociation energies are significantly smaller in comparison with the CASPT2 and experimental values.

Table 1 Dissociation energy (D_0) of the alkyl iodides studied in this work calculated at the CASPT2 level of theory compared with the available experimental data (D_0^{exp}). The C–I distance of the $^3Q_0/{}^1Q_1$ non-adiabatic crossing (R_{CI}) is also included

	D_0/eV	D_0^{exp}/eV	$R_{CI}/\text{\AA}$
Linear			
CH_3I	2.58	2.41 ¹⁷	2.34
C_2H_5I	2.62	2.35 ¹⁸	2.31
$n\text{-}C_3H_7I$	2.69	2.36 ¹⁹	2.31
$n\text{-}C_4H_9I$	2.72	2.34 ²⁰	2.31
Branched			
$i\text{-}C_3H_7I$	2.66	2.30 ¹⁹	2.32
$t\text{-}C_4H_9I$	2.75	2.21 ²⁰	2.28

However, it is observed that the available energy is similar for all molecules, and thus this methodology should be able to give at least a qualitative picture of the energy flux along the reaction coordinate as the dissociation proceeds for the different molecules. An end point for the trajectories has been fixed at 4.8 Å beyond the equilibrium distance as the distance where the fragments can be considered free, and has been chosen for global agreement with experimental reaction times. In order to calculate the reaction times, a Gaussian envelope was assigned to the distance between the I-atom and the center of mass of the radical group for every trajectory. In the asymptotic region (chosen to be 4.8 Å from the equilibrium geometry), the time evolution of the sum of Gaussian envelopes was integrated describing the population beyond the probe region. Finally, the reaction time was obtained by fitting this population to a sigmoidal function.

Results and discussion

Fig. 2 depicts Abel inverted iodine ion images obtained at a long delay time between the excitation and ionization laser pulses, when the reaction has already finished and the radical R and the I-atom can be considered as free fragments.

As can be appreciated, there are significant changes in the characteristic rings representing specific reaction channels for the series of molecules. However, the anisotropy associated with the measured iodine fragment angular distribution is very similar in all cases, characteristic of a parallel transition and a similar non-adiabatic photodissociation mechanism.⁴ Two sharp rings are clearly observed for the smaller molecules (CH_3I , C_2H_5I and $n\text{-}C_3H_7I$), indicating narrow velocity distributions of the iodine fragment. However, this picture changes considerably for the larger molecules ($i\text{-}C_3H_7I$, $n\text{-}C_4H_9I$ and $t\text{-}C_4H_9I$), where only one fuzzy broad ring is observed. Measurements of the quantum yields of the reaction by time-resolved photoelectron imaging spectroscopy[‡] reveal that the two channels yielding $I(^2P_{3/2})$ and $I(^2P_{1/2})$ are present for all the molecules, although with varying branching ratios. In particular, for the branched molecules, the amount of $I(^2P_{1/2})$ generated in the reaction is minor. Thus, the changes observed in the iodine images are related mainly to the different energy release of the possible reaction channels, which are dependent on the molecule.

Indeed, important information that can be extracted from the images shown in Fig. 2 is the fraction of the total energy available after excitation that appears as internal energy (both rotational and vibrational) of the R fragment. Angular integration of the images provides the total translational energy distributions (TEDs) depicted in Fig. 3, from where the fraction values reported in Table 2 can be obtained. It is clear that there is a tendency for the internal energy of the R fragment to

‡ We have measured time resolved photoelectron images by resonant multiphoton ionization of the iodine atoms. Deconvolution of the photoelectron translational energy distributions derived from the images using a multidimensional least-square fitting procedure yields the quantum yields for production of $I(^2P_{3/2})$ and $I(^2P_{1/2})$.

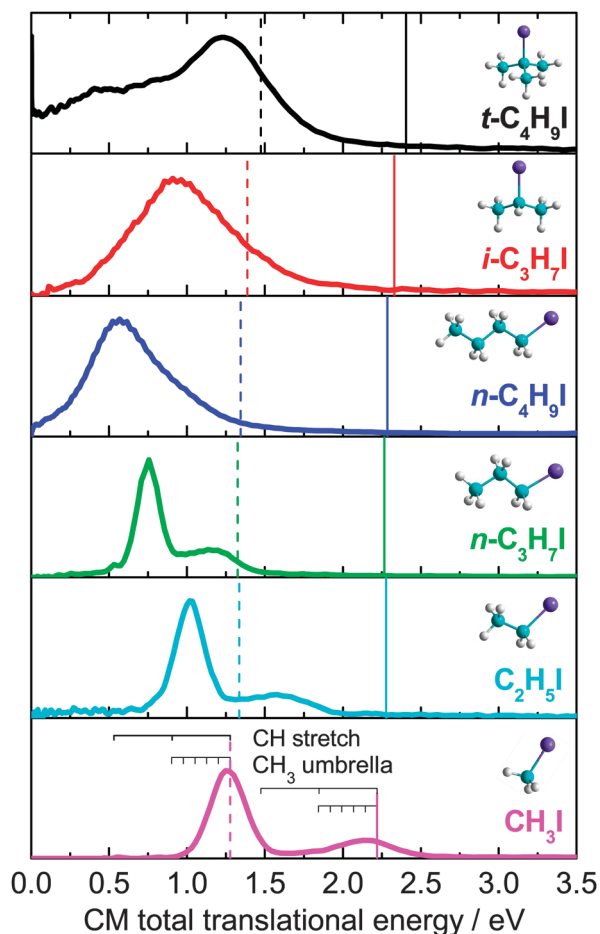


Fig. 3 Center-of-mass (CM) total translational energy distributions of the different alkyl iodides studied obtained from the images shown in Fig. 2. The dashed and solid vertical lines correspond to the available energy for the $I(^2P_{3/2})$ and $I(^2P_{1/2})$ channels, respectively, according to the known dissociation energies of the different molecules. The combs at the bottom panel indicate the vibrational states corresponding to the CH stretch and umbrella modes of the CH_3 co-fragment.

Table 2 Fraction of the available energy appearing as internal energy of the radical R, $f_{int} = E_{int}/E_{av}$ (where E_{int} is the internal energy of R and E_{av} is the available energy calculated as the difference between the energy of the excitation photon and the dissociation energy of the molecule), after dissociation of the series of molecules at 268 nm. Uncertainties for the f_{int} values are around 10%. I and I* stand for the reaction channels yielding spin-orbit ground and excited state iodine atoms, $I(^2P_{3/2})$ and $I(^2P_{1/2})$, respectively. For the branched molecules, the quantum yield for production of $I(^2P_{1/2})$ is less than 0.2. Theoretical values f_{int}^{th} obtained from on-the-fly trajectory calculations based on the CASSCF level of theory for the channel yielding $I(^2P_{3/2})$ are also included

	$f_{int}(I^*)$	$f_{int}(I)$	$f_{int}^{th}(I)$
Linear			
CH_3I	0.09	0.12	0.20
C_2H_5I	0.27	0.32	0.53
$n-C_3H_7I$	0.45	0.53	0.67
$n-C_4H_9I$	0.57	0.60	0.68
Branched			
$i-C_3H_7I$	—	0.56	0.63
$t-C_4H_9I$	—	0.49	0.60

increase as we move from the smaller to the larger linear molecules.¹¹ As the vibrational degrees of freedom and size of the linear radical R increase, more energy is released as internal energy and less as translational energy of the fragments. In fact, it is for the $I(^2P_{3/2})$ channel of the reaction where this effect is stronger and explains why the two channels overlap for the largest linear molecule. This result also explains why the rings become broader and fuzzy as the size and complexity of R increase. A surprising different behavior is observed, however, for the branched molecules. In that case, this quantity decreases ($t-C_4H_9I$) or stabilizes ($i-C_3H_7I$) with respect to their linear counterparts. This implies that the amount of the total energy that is released as translational energy of the fragments increases for the branched molecules as compared with the corresponding linear ones or, in other words, the energy flux into the internal degrees of freedom of the branched radical is less effective. As we will show below, this has important repercussions on the observed reaction times.

These results on the fraction of available energy appearing as internal energy of the radical R for the series of molecules studied in this work are in good agreement with previous data obtained in nanosecond laser experiments along the years.^{11,20,22–26}

The C–I bond cleavage (clocking) times in the series of molecules are measured by monitoring the evolution of the intensity of the iodine fragment rings in the images as a function of time. The resulting transients for the reaction channel yielding the ground state $I(^2P_{3/2})$ are depicted in Fig. 4. Similar transients have been measured for the reaction channel yielding spin-orbit excited $I(^2P_{1/2})$ (see ESI†). Table 3 summarizes all the clocking times measured. Reaction times for both channels, $I(^2P_{3/2})$ or $I(^2P_{1/2})$, steadily increase with increasing R radical size. The exception to this trend is for the branched molecules ($i-C_3H_7I$ and $t-C_4H_9I$) when compared to the corresponding linear ones ($n-C_3H_7I$ and $n-C_4H_9I$), which show a shorter reaction time by about 13%. Thus, the branched molecules, showing a smaller fraction of the available energy released as internal energy of the radical fragment (see above), also show a faster reaction time.

Reaction time and energy release appear to be strongly correlated for the series of linear and branched molecules. In order to rationalize this correlation, we have used a simple 1D classical model²⁷ in which the reaction time, τ , can be expressed as

$$\tau = \mu^{1/2} \int_{R_i}^{R_f} \frac{dR}{\sqrt{2(E - V(R))}} \quad (1)$$

where R_i and R_f are the initial and final separations between the iodine atom and its co-fragment, E is the total energy available for dissociation after absorption of a 268 nm photon, μ is the reduced mass of the molecule and $V(R)$ is the potential energy of the molecule as a function of the C–I coordinate.

Assuming that $V(R)$ is similar for all the molecules studied irrespective of the radical R (a notion that has been confirmed

§ As in ref. 27, an exponential form has been assumed for the potential energy curve $V(R) = E \exp(-(R - R_0)/L)$, common to all the molecules studied.

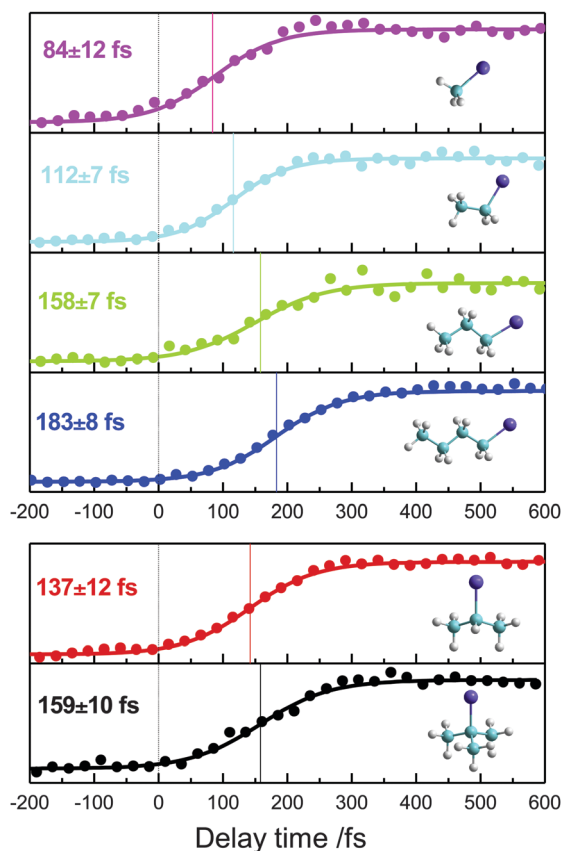


Fig. 4 Transients measured for the series of (linear and branched) alkyl iodide molecules for the channel of the reaction yielding ground state iodine $^2P_{3/2}$ atoms. Similar transients were measured for the channel yielding spin-orbit excited iodine $^2P_{1/2}$ atoms for the linear molecules (see ESI†). The reaction (clocking) times are referred to the time zero found *in situ* by measuring the $1+1'$ ionization signal in Xe. Time zero is indicated in each panel by means of a vertical dashed line. The reaction time is defined as the time between time zero and the time corresponding to the middle of the rise of the transient (indicated by vertical lines in each panel). The reaction times obtained as a mean value of several measurements along with the error bar reflecting the standard deviation are indicated in each panel.

Table 3 Reaction times (τ) for the photodissociation of the linear and branched molecules studied in this work. I^* and I stand for the channels yielding $I^*(^2P_{1/2})$ and $I(^2P_{3/2})$, respectively. For the branched molecules, the quantum yield for production of $I^*(^2P_{1/2})$ is less than 0.2. Theoretical values (τ_{th}) obtained from on-the-fly trajectory calculations based on the CASCF level of theory for the channel yielding $I(^2P_{3/2})$ are also included

	$\tau(I^*)/\text{fs}$	$\tau(I)/\text{fs}$	$\tau_{th}(I)/\text{fs}$
Linear			
CH_3I	94 ± 6	84 ± 13	76
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	129 ± 4	112 ± 7	117
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$	166 ± 4	158 ± 7	149
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$	193 ± 7	183 ± 8	183
Non-linear			
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$	—	137 ± 12	143
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$	—	159 ± 10	160

by high level *ab initio* calculations – see ESI†), then it can be found that $\tau \propto (\mu/2E')^{1/2}$, where the new energy variable E' is introduced to account for the energy release in the internal

degrees of freedom of the fragments during the dissociation process for the series of molecules. Thus, the energy variable E' accounts for the difference between the total available energy, E_{av} , and the internal energy of the radical R, $E' = E_{av} - E_{int} = E_{av}(1 - f_{int})$, where the $f_{int} = E_{int}/E_{av}$ values are taken from Table 2.

Fig. 5 shows how the reaction times of the linear molecules for the channel yielding $I^*(^2P_{1/2})$ does indeed depend linearly on $(\mu/2E')^{1/2}$. The important consequence of this result is that time-resolved C–I bond breakage in the linear molecules is fully accounted for by the radical size and the energy release into the radical fragment, according to the model.

Interestingly, the same behavior is found for the linear and branched molecules for the reaction channel yielding $I(^2P_{3/2})$, as depicted in the bottom panel of Fig. 5. This result for the branched molecules is to a good extent expected, considering the reduction in the energy release into the internal degrees of freedom of the branched radicals, in parallel with the reduction of reaction times, when compared to the linear molecules of the same size. Therefore, the reaction times of the series of linear and branched molecules studied can be predicted simply by considering the molecular mass and the proportion of the available energy released into internal degrees of freedom of the radical R. However, the energy release into the fragments for the series of molecules depends indeed on the structural dynamics during the bond-breaking process.

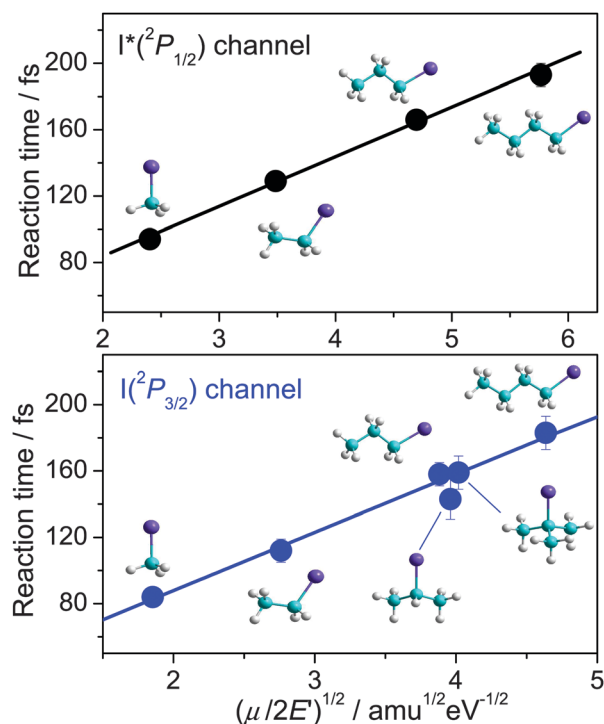


Fig. 5 Representation of the reaction time versus $(\mu/2E')^{1/2}$, where μ is the reduced mass of the molecule and E' is a modified energy variable which considers the available energy after subtraction of the amount of energy channelled into internal modes of the radical R for each molecule. (Top) Linear molecules dissociating into $I^*(^2P_{1/2})$. (Bottom) Linear and branched molecules dissociating into $I(^2P_{3/2})$. Straight lines are linear fits to the data.

To what extent the dynamics associated with the structure of the molecule is conditioning the reaction times is a question that we would like to address in view of the above results. For this purpose, on-the-fly adiabatic full-dimension classical trajectory calculations have been run at the *ab initio* complete active space self-consistent field (CASSCF) level of theory. The theoretical reaction times for the dissociation yielding ground-state iodine atoms are listed in Table 3 along with the experimental values. A good agreement is found between theory and experiment for the reaction times. The agreement is qualitative with respect to the fraction of available energy channelled into internal degrees of freedom of the R fragment (see Table 2). The classical trajectories are then useful to gain insight into the dynamical aspects associated with the chemical structure, which condition the rate of the reaction.

Fig. 6 shows snapshots corresponding to selected trajectories for the largest linear and branched molecules, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ and $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$, respectively, where the effects are seen to be most prominent. As can be seen, distinct early-stage dynamical features during the C–I bond cleavage are involved for the two molecules. For the linear $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ molecule, the early steps of the bond-breaking process are dominated by a large amplitude rotational motion of the linear radical R. During rotation, the radical behaves as a rigid chain and its associated vibrational motions play a relatively minor role in the dynamics. Energy flux into rotation of the radical fragment is efficient, reducing the amount of energy released as translational energy and making the rate of the reaction lower. For this linear molecule, only the C–I dimension plays a major role in the dissociation dynamics. This kind of structural dynamics is dominant for the dissociation of the series of linear molecules in both channels of the reaction.

The picture is completely different for $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ where, the initial steps of the cleavage are dominated by a prominent umbrella-like bending motion involving the branched structure of the radical fragment. In this case, no torque can be exerted on the radical and energy transfer into the radical is less efficient, producing an increase of the amount of energy released as translational energy and thus a faster reaction rate. Now the reaction coordinate cannot be just considered as the single dimension C–I motion, but as a multidimensional

motion in which the flux of energy in key vibrational degrees of freedom, in particular, the umbrella mode of the branched radical, plays a significant role.²⁴ With these considerations, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ represents an intermediate case between a pure linear molecule and a pure branched molecule. Movies of specific on-the-fly trajectories for all the molecules in both the linear and branched series supporting these mechanisms are available as ESI.†

Conclusions

The influence on the rate of a photodissociation reaction (C–I cleavage time) by the dynamics associated with the chemical structure that has been shown in the series of alkyl iodide molecules studied in this work can be considered as a general case in reaction dynamics. We have demonstrated that energy flux in the internal degrees of freedom of the molecule, both rotation and vibration, is one of the key factors governing reaction rates and its full exploitation will be the aim of future research for other series of molecules where structural dynamics plays a fundamental role in chemical reactivity.

Acknowledgements

M.E.C. thanks financial support from the Spanish Ministry of Education through a FPU fellowship. V.L. is grateful for financial support from the JAE-DOC program of CSIC. This work has been financed by the Spanish MINECO through grants no. CTQ2008-02578, CTQ2012-37404-C02-01 and Consolider SAUUL CSD2007-00013 and by European Union ITN network PITN-GA-2008-214962. This research has been performed within the Unidad Asociada “Química Física Molecular” between UCM and CSIC. The authors gratefully acknowledge the facilities provided by the Centro de Láseres Ultrarrápidos (UCM).

Notes and references

- 1 J. Clayden, N. Greeves and S. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2nd edn, 2012.
- 2 S.-H. Lee, K.-C. Tang, I.-C. Chen, M. Schmitt, J. P. Shaffer, T. Schultz, J. G. Underwood, M. Z. Zgierski and A. Stolow, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 8979.
- 3 J. M. Mestdagh, J. P. Visticot, M. Elhanine and B. Soep, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 237.
- 4 S. Sorgues, J. M. Mestdagh, J. P. Visticot and B. Soep, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 103001.
- 5 O. Schalk, A. E. Bogulavski and A. Stolow, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 4058.
- 6 M. A. Lee, J. D. Coe, S. Ullrich, M.-L. Ho, S.-J. Lee, B.-M. Cheng, M. Z. Zgierski, I.-C. Chen, T. J. Martinez and A. Stolow, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 11948.
- 7 G. Wu, A. Bogulavski, O. Schalk, M. S. Schuuman and A. Stolow, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 164309.
- 8 R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

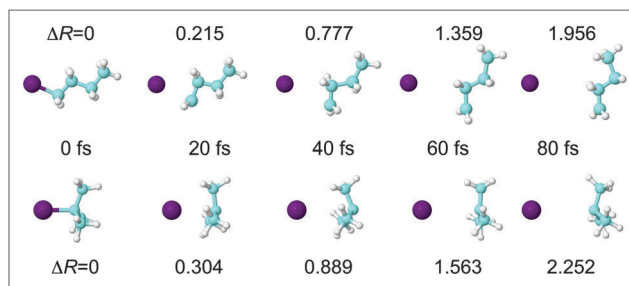


Fig. 6 Snapshots corresponding to selected on-the-fly trajectories for the dissociation of the linear $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ and branched $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ molecules (see the text for more details). In each frame, the time and ΔR , i.e. the increase of the distance between the iodine atom and the center-of-mass of the radical fragment, are indicated. At time zero, $\Delta R = 0$, and the C–I distance corresponds to the equilibrium distance of the molecule.

- 9 A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **68**, 3477.
- 10 R. de Nalda, J. Durá, A. García-Vela, J. G. Izquierdo, J. González-Vázquez and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 244309.
- 11 S. J. Riley and K. R. Wilson, *Faraday Discuss.*, 1972, **53**, 132.
- 12 G. A. García, L. Nahon and I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 4989.
- 13 G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 074303.
- 14 H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby and M. Schütz, *et al.*, MOLPRO, Version 2009.1.
- 15 J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **288**, 299–306.
- 16 F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov and R. Lindh, *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 224.
- 17 A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 832.
- 18 C. Paterson, F. Godwin and P. Gorry, *Mol. Phys.*, 1987, **60**, 729.
- 19 F. Godwin, C. Paterson and P. Gorry, *Mol. Phys.*, 1987, **61**, 827.
- 20 Y. S. Kim, W. K. Kang, D. Kim and K. Jung, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 7576.
- 21 M. Richter, P. Marquetand, J. González-Vázquez, I. Solá and L. González, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 1253.
- 22 M. O. Hale, G. E. Galica, S. G. Glogover and J. L. Kinsey, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 4997.
- 23 Q. Zhu, J. Cao, Y. Wen, J. Zhang, X. Zhong, Y. Huang, W. Fang and X. Wu, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **144**, 486.
- 24 D. L. Phillips, B. A. Lawrence and J. J. Valentini, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 9085.
- 25 S. Uma and P. K. Das, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 4470.
- 26 V. A. Shubert, M. Rednic and S. T. Pratt, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 134306.
- 27 Q. Liu and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 2209.

Supplementary Information

Structural dynamics effects on the ultrafast chemical bond cleavage of a photodissociation reaction

M. E. Corrales, V. Lorient, G. Balerdi, J. González-Vázquez, R. de Nalda, L. Bañares and A. H. Zewail

I. Transients measured for the photodissociation channel yielding $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$.

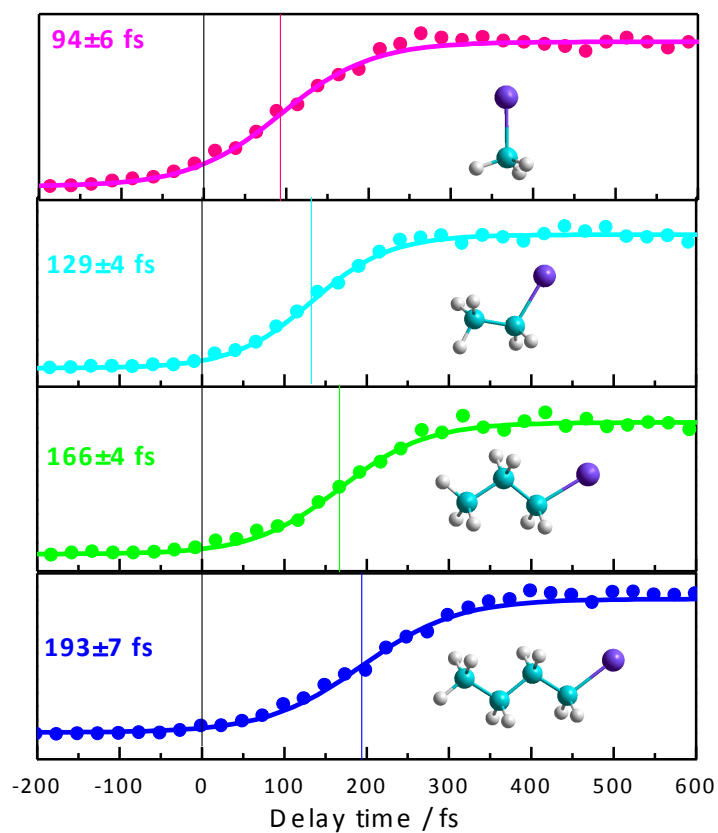


Figure SI-1. Transients measured for the series of linear alkyl iodide molecules for the channel of the reaction yielding spin-orbit excited iodine $^2P_{3/2}$ atoms. The reaction (clocking) times are referred to the time zero found *in situ* by measuring the 1+1' ionization signal in Xe. Time zero is indicated in each panel by means of a vertical dashed line. The reaction time is defined as the time between time zero and the time corresponding to the middle of the rise of the transient (indicated by vertical lines in each panel). The reaction times obtained as a mean value of several measurements along with the error bar reflecting the standard deviation are indicated in each panel.

II. Potential energy curves calculated at the CASPT2 level of theory for the different alkyl iodides studied in this work.

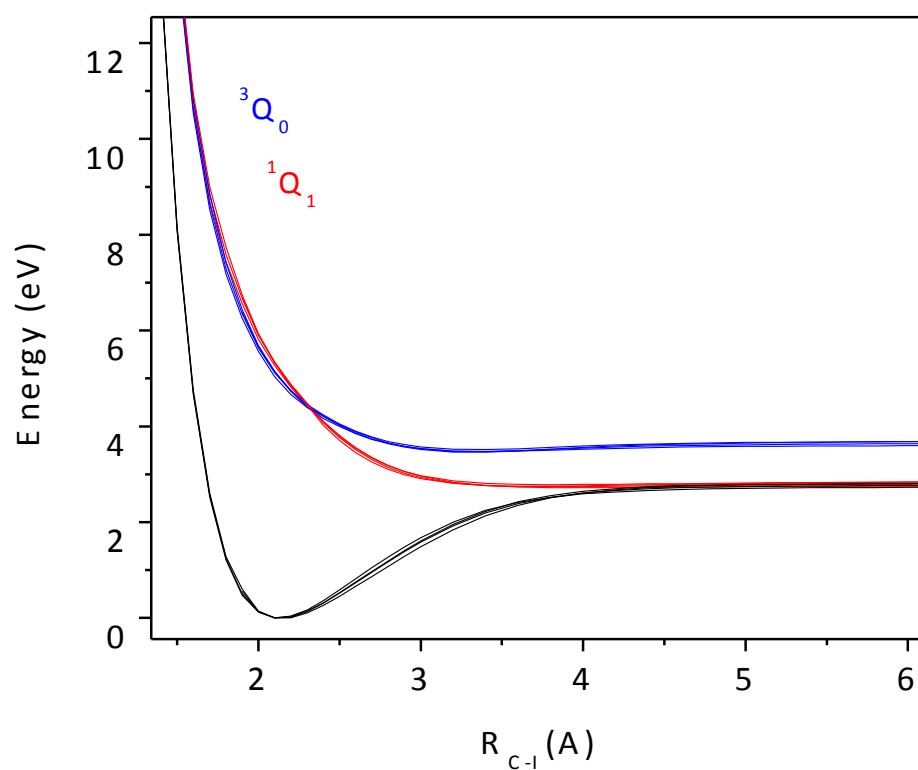


Figure SI-2. Potential energy curves calculated at the CASPT2 (see Methodology section) level of theory for CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$. In all cases, at each C-I distance the geometry of the molecule in the ground state is optimized before energy calculation. As can be seen, the shape of the different potential energy curves and the location of the $^3Q_0/{}^1Q_1$ conical intersection are very similar for all linear and branched alkyl iodides studied in this work.

III. Movies of specific on-the-fly trajectories for all the molecules in both the linear and branched series.

Included as avi files.

Anexo 1. Determinación de los rendimientos cuánticos de reacción mediante cartografía de velocidades con imágenes de fotoelectrones

En esta sección del trabajo se ha empleado cartografía de velocidades con imágenes de fotoelectrones para el estudio de los canales de fotodisociación de los yoduros de alquilo RI estudiados en el **Art. 2**, que dan lugar a los fotoproductos $I(^2P_{3/2})$ y $I^*(^2P_{1/2})$. El experimento es análogo al descrito en el **Art. 2**, con excitación de la serie de moléculas RI en la banda A con un pulso láser de femtosegundos a 268 nm, seguido de un pulso de ionización como sonda. En este caso se invirtió la polaridad del sistema de placas de extracción respecto a la detección de iones descrita en el **Art. 2**, detectándose así los fotoelectrones resultantes del proceso en configuración de cartografía de velocidades. En estas condiciones se detectan todos los fotoelectrones procedentes de la fotoionización de cualquiera de las especies presentes, tanto de la molécula padre (RI) como de sus fragmentos atómicos (yodo) o moleculares (R), no disponiéndose de la posibilidad de detectar fotoelectrones en coincidencia con un determinado ión. Por ello, para poder detectar únicamente los fotoelectrones procedentes de la ionización de los átomos de yodo, y no contaminar su señal con los fotoelectrones procedentes, por ejemplo, de la ionización de la molécula padre o del fragmento radical, se han utilizado nuevamente pulsos láser de sonda centrados a 304.5 nm, ya que a esta longitud de onda y teniendo en cuenta el ancho de banda del láser de femtosegundos, se produce la ionización multifotónica resonante REMPI 2+1 para ambos fragmentos I y I^* (véase más abajo). De este modo, la ionización de los átomos de yodo resulta intensificada en órdenes de magnitud respecto a la de las otras especies, permitiendo de este modo “seleccionar” la procedencia de los fotoelectrones. Se originan de esta manera fundamentalmente iones I^+ (configuración electrónica $5p^4$) en los estados electrónicos 3P_2 , 3P_1 y 1D_2 . La señal detectada se ve en forma de anillos cuyo radio está relacionado con la energía cinética de los fotoelectrones. Se pueden estimar los valores esperados de dicha energía cinética a partir de la siguiente ecuación:

$$E_{cin}^{e^-} = \frac{1}{2} m_e v^2 = f_m (3h\nu + E_{SO} - E_i) \quad (4.8)$$

$$f_m = \frac{m_{RI^+}}{m_{RI}} \cong 1 \quad (4.9)$$

donde m_e y v son la masa y la velocidad del electrón, respectivamente, E_{SO} es la energía de desdoblamiento espín-órbita del yodo neutro y E_i es la energía de los diferentes estados iónicos generados del yodo. En la ecuación (4.9), m_{RI^+} y m_{RI} son las masas del ión de yoduro de alquilo y de la correspondiente molécula neutra, respectivamente, las cuales se diferencian únicamente en la masa de un electrón, lo que hace que el factor de masas f_m pueda ser aproximado a la unidad.

La Figura 4.6 muestra una representación esquemática de los niveles de energía del átomo de yodo neutro y su fotoionización mediante un esquema REMPI 2+1 con un láser centrado a 304.5 nm. Las energías han sido tomadas de las referencias [169,170].

4.2 EFECTO DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR EN LA DINÁMICA RESUELTA EN TIEMPO DE LA FAMILIA DE YODUROS DE ALQUILO

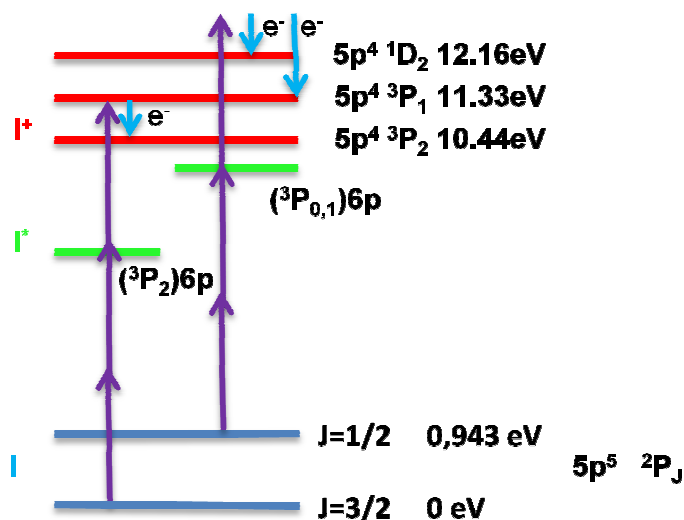


Figura 4.6: Esquema REMPI 2+1 del yodo con un láser de 304.5 nm. Las energías de los fotoelectrones para los canales de ionización $I(^2P_{3/2}) \rightarrow I^*(^3P_2)$, $I^*(^2P_{1/2}) \rightarrow I^*(^3P_1)$ y $I^*(^2P_{1/2}) \rightarrow I^*(^1D_2)$ son 1.78 eV, 1.83 eV y 1.01 eV, respectivamente [169,170].

A partir de los valores de energía de la Figura 4.6 y de la ecuación (4.8) pueden calcularse las energías cinéticas de los fotoelectrones para los diferentes canales de ionización accesibles, las cuales se recogen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Valores de la energía cinética de los fotoelectrones $E_{cin}^{e^-}$ para los distintos estados iónicos del yodo accedidos por absorción de tres fotones de 304.5 nm.

Estado del yodo	Estado del yodo iónico	$3h\nu(304.5\text{ nm}) / \text{eV}$	E_{so} / eV	E_{int} / eV	$E_{cin}^{e^-} / \text{eV}$
$I(^2P_{3/2})$	$I^*(^3P_2)$	12.21	0	10.44	1.78
$I^*(^2P_{1/2})$	$I^*(^3P_1)$	12.21	0.943	11.33	1.83
$I^*(^2P_{1/2})$	$I^*(^1D_2)$	12.21	0.943	12.16	1.01

En la Figura 4.7 se muestran imágenes de fotoelectrones medidas para las distintas moléculas RI después de la fotodisociación a 268 nm y con el láser de sonda (ionización) centrado a 304.5 nm, siendo el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda de 1 ps (región temporal asintótica), junto con sus respectivas distribuciones de energía cinética. En las imágenes se observan dos anillos: un anillo interno (menor energía cinética) que corresponde al canal de ionización $I^*(^2P_{1/2}) + 3h\nu \rightarrow I^*(^1D_2)$ y un anillo externo (con estructura) que corresponde a las contribuciones (energéticamente solapadas) de los canales de ionización $I(^2P_{3/2}) + 3h\nu \rightarrow I^*(^3P_2)$ y $I^*(^2P_{1/2}) + 3h\nu \rightarrow I^*(^3P_1)$.

A partir de la relación de áreas de las distintas funciones gaussianas con las que se han ajustado los picos de las distribuciones de energía cinética de los fotoelectrones de acuerdo con los tres procesos mencionados (Tabla 4.1), es posible obtener los rendimientos cuánticos de reacción utilizando el rendimiento cuántico conocido de CH_3I como referencia [126]. Los valores de Φ^* , definido como $\Phi^* = [I^*] / ([I] + [I^*])$, aparecen recogidos en la Tabla 4.2. Como se puede observar, los valores de Φ^* para las moléculas lineales decrecen lentamente desde 0.79

para la molécula de CH_3I hasta 0.64 para la molécula de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$. Sin embargo, para las moléculas ramificadas, la proporción de yodo en el estado espín-órbita excitado es sustancialmente menor, con valores de Φ^* de 0.20 y 0.19 para $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ y $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$, respectivamente, lo que revela que para estas dos moléculas la mayor parte de la disociación ocurre a través del cruce no adiabático, generando yodo en estado espín-órbita fundamental. Este resultado refleja la fuerte influencia de la estructura del radical en el proceso de disociación a través del cruce no adiabático mencionada anteriormente.

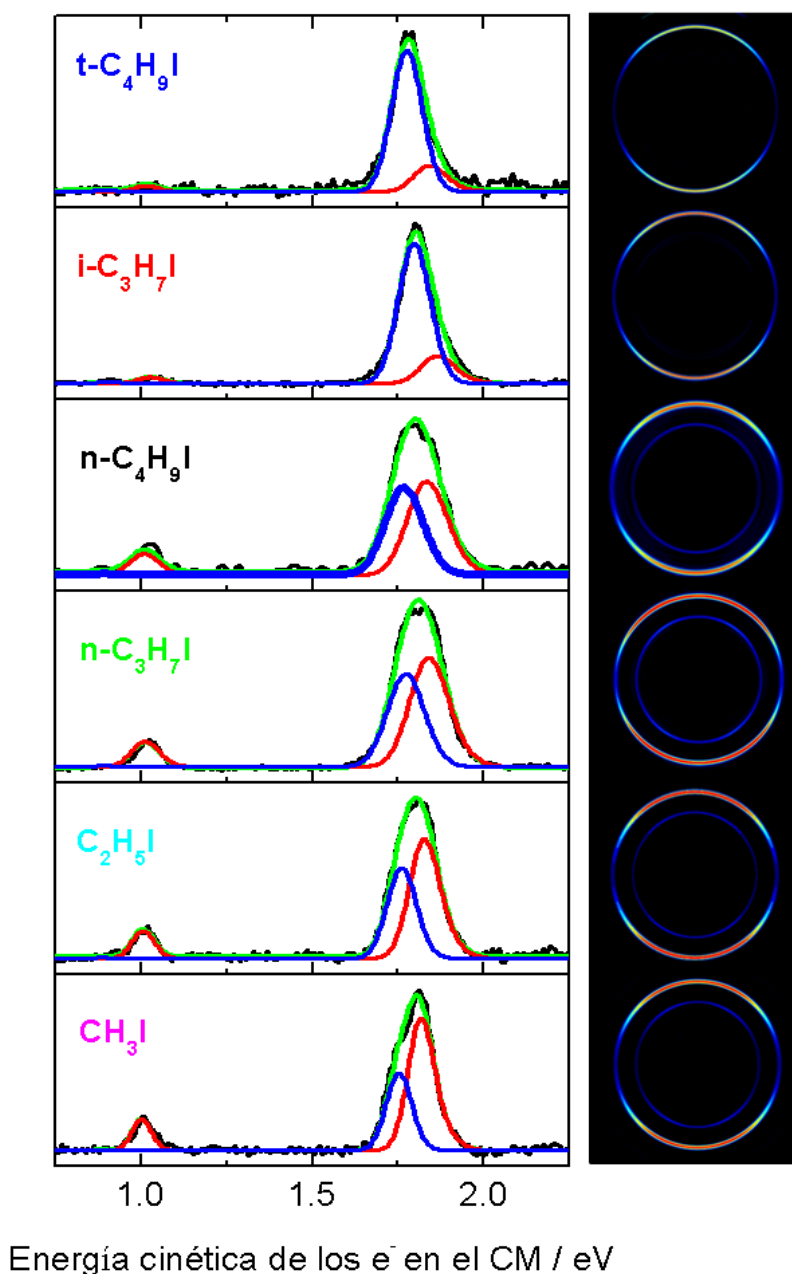


Figura 4.7: (Izquierda) Distribuciones de energía cinética de los fotoelectrones para los diferentes yoduros de alquilo estudiados con un láser de bombeo a 268 nm y un láser de sonda a 304.5 nm. Las curvas azules y rojas corresponden al ajuste a gaussianas de las distintas contribuciones procedentes de la ionización de los fragmentos neutros $I(^2P_{3/2})$ y $I(^2P_{1/2})$, respectivamente. La curva verde es la suma de las curvas roja y azul. (Derecha) Imágenes de fotoelectrones invertidas por el método pBasex. El tiempo de retraso entre los láseres de bombeo y sonda es de 1 ps.

4.2 EFECTO DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR EN LA DINÁMICA RESUELTA EN TIEMPO DE LA FAMILIA DE YODUROS DE ALQUILO

Tabla 4.2: Rendimiento cuántico del canal I^* , Φ^* , obtenido mediante el ajuste de las distribuciones de energía cinética mostradas en la Figura 4.7.

Molécula	Φ^*
CH ₃ I	0.79±0.02
C ₂ H ₅ I	0.71±0.02
<i>n</i> -C ₃ H ₇ I	0.67±0.03
<i>n</i> -C ₄ H ₉ I	0.64±0.02
<i>i</i> -C ₃ H ₇ I	0.20±0.02
<i>t</i> -C ₄ H ₉ I	0.19±0.02

De los valores de los rendimientos cuánticos podemos concluir que para todas las moléculas ambos canales ($R+I(^2P_{3/2})$ y $R+I(^2P_{1/2})$) están abiertos, aunque no con la misma relación entre ellos.

Con el objetivo de racionalizar, al menos en parte, los resultados de la Tabla 4.2, hemos recurrido a un modelo desarrollado por Godwin, Paterson and Gorry [171,172]. Estos autores propusieron un modelo en el cual combinaban el mecanismo de fotodisociación impulsivo con una descripción de tipo “radical suave” [173], con el objeto de determinar la energía disponible transformable en energía interna, y el modelo de Landau-Zener para la descripción de la probabilidad de cruce entre las superficies 3Q_0 y 1Q_1 . De acuerdo con este modelo, el rendimiento cuántico de formación de I^* , Φ^* , viene dado por la probabilidad de que el paquete de ondas creado originalmente en el estado 3Q_0 permanezca en dicho estado y se puede expresar según:

$$\Phi^* = e^{\left(-\frac{2\pi V_{12}}{\hbar \Delta F v}\right)} = e^{\left(-\frac{\xi}{v}\right)} \quad (4.10)$$

donde V_{12} es el término que da cuenta del acoplamiento entre superficies, ΔF es la diferencia de los gradientes de las curvas en el punto de cruce, y v es la velocidad del paquete de ondas que se propaga en la región del cruce. Teniendo en cuenta la naturaleza localizada de los orbitales n y σ^* involucrados, se puede suponer que los términos V_{12} y ΔF sean muy similares para la serie de yoduros de alquilo estudiados. Estos términos pueden ser englobados en un único parámetro ξ para el conjunto de moléculas estudiadas. Para determinar la velocidad en el punto de cruce hay que calcular la energía traslacional disponible, la cual viene dada, según el modelo de “radical suave”, por:

$$E_t = \left(\frac{\mu_a}{\mu_f}\right) E_{dis} \quad (4.11)$$

donde μ_a es la masa reducida de los átomos de C y I, μ_f es la masa reducida del yodo y del fragmento radical, y E_{dis} es la energía disponible. En el punto de cruce entre estados, la energía

traslacional alcanza un determinado valor en el intervalo definido por el valor de la energía de excitación inicial (que viene dada por la energía del fotón de bombeo) y la energía asintótica correspondiente al modelo de fotodisociación impulsivo calculada a partir de la ecuación 4.11 (característica de cada molécula). La energía traslacional en el punto de cruce es una fracción de la energía asintótica, $E_{\text{punto de cruce}} = kE_t$, siendo k la constante de proporcionalidad que las relaciona. Además, se espera que para la familia de yoduros de alquilo estudiados, la energía traslacional en el punto de cruce dentro de cada intervalo en cuestión venga determinada por la misma constante k , la cual puede ser englobada dentro del parámetro ξ y, por tanto,

$$\Phi^* = \exp\left(\frac{-\mu_f \xi}{(2\mu_a E_{dis})^{1/2}}\right) \quad (4.12)$$

Dado que el estado 3Q_0 correlaciona con la formación de I^* , la energía disponible viene dada por $E_{dis} = h\nu - D_0 - E_{SO}$, en la que D_0 es la energía de disociación a 0 K y E_{SO} es la excitación espín-órbita del átomo de yodo (la energía traslacional extra disponible para los átomos de yodo en el estado espín-órbita fundamental sólo es adquirida por los mismos después del cruce no adiabático, por lo que no contribuye a la velocidad del paquete de ondas en el punto de cruce).

La única información requerida por el modelo es la masa del radical, la masa del átomo de yodo, la energía total disponible y el valor empírico del parámetro ξ , el cual será determinado utilizando, en principio, el CH_3I como molécula de calibración (cuyo Φ^* es conocido). El resultado que se obtiene para los rendimientos cuánticos a partir de este modelo se muestra en la Figura 4.8, junto con los valores obtenidos experimentalmente, tanto para las moléculas lineales como ramificadas.

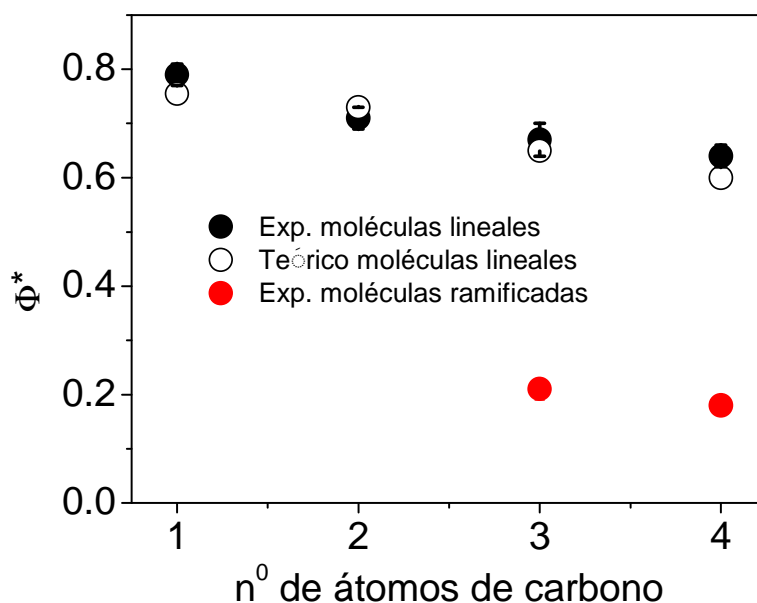


Figura 4.8: Rendimiento cuántico Φ^* experimental para las moléculas lineales (círculos negros) y ramificadas (círculos rojos) y Φ^* predicho por el modelo detallado en el texto (triángulos blancos) en función del número de carbonos del RI.

Como puede verse en la Figura 4.8, el comportamiento de los yoduros de alquilo lineales es adecuadamente descrito por este modelo, no siendo así, sin embargo, el comportamiento de sus homólogos ramificados. En el caso de las moléculas ramificadas, se espera que la coordenada de disociación no sea puramente el modo de tensión C-I, sino una combinación de modos de flexión en torno al carbono unido en posición α al átomo de yodo y el modo de tensión C-I (importante sobre todo a tiempos de disociación cortos). Puede aventurarse que esta interacción entre los modos vibracionales podría permitir una trayectoria de fotodisociación alternativa de menor energía que correlacionase preferentemente con átomos de yodo en el estado espín-órbita fundamental, aunque sería necesario disponer de cálculos de alto nivel para corroborar esta idea.

4.3 Control de la dinámica de predisociación electrónica de yoduro de metilo por campos láser intensos

El control en régimen de campo láser intenso constituye una de las múltiples posibilidades de control de reacciones químicas ofrecida por los láseres de femtosegundos. Los láseres ultracortos alcanzan fácilmente campos eléctricos asociados a la radiación láser del mismo orden que los campos eléctricos asociados al sistema molecular, de tal forma que la presencia del pulso láser puede distorsionar las superficies de energía potencial durante el transcurso de una reacción fotoquímica. La modificación dinámica del hamiltoniano durante la evolución de un sistema molecular puede hacer posible la selección de aquellas trayectorias, de entre las muchas posibles sobre la superficie de energía potencial, que conducen al producto deseado, fenómeno denominado control por efecto stark dinámico (del inglés, *Dynamic Stark Control*).

Sussman *et al.* fueron los primeros que consiguieron modificar la relación entre dos canales de fotodisociación diferentes en la molécula de IBr por aplicación de un campo láser intenso [17]. En su experimento, la absorción de un fotón de 520 nm inicia la reacción de fotodisociación, tal y como podemos observar en la Figura 4.9. Tras formarse el paquete de ondas en la superficie de energía potencial $A^3\text{I}\ddot{\text{O}}_+$ (estado 2(B) en la Figura), este evoluciona hasta llegar a la intersección cónica con el estado $B^3\Sigma^-_{0+}$ (estado 3(Y) en la Figura), donde parte del paquete de ondas es transferido a dicho estado. La intersección no adiabática entre los estados 2(B) y 3(Y) da lugar a dos canales de reacción neutros químicamente distinguibles: $\text{I} + \text{Br}(^2P_{3/2})$ y $\text{I} + \text{Br}^*(^2P_{1/2})$. Un láser de sonda centrado a 304.5 nm detecta posteriormente los átomos de yodo en el estado fundamental $^2P_{3/2}$ procedentes de la fotodisociación, y a través de la medida de su distribución de energía cinética, permite la distinción entre los dos canales con una razón $[\text{Br}^*]/[\text{Br}]$ natural de 3.5.

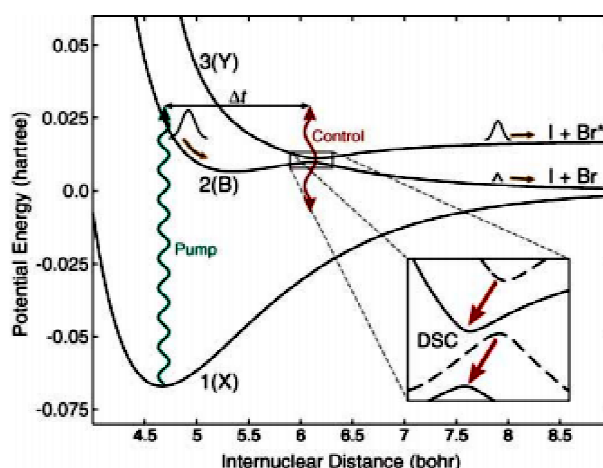


Figura 4.9: Control por efecto Stark Dinámico de la disociación de IBr. El paquete de ondas formado en el estado excitado 2(B) atraviesa el cruce no adiabático, correlacionando con $\text{Br}(^2P_{3/2})$ o $\text{Br}^*(^2P_{1/2})$. Un campo láser de femtosegundos intenso en el IR es aplicado para actuar sobre el cruce no adiabático por efecto Stark, modificando el rendimiento cuántico de los productos de reacción. Dado que el pulso láser de IR no es resonante con otros estados electrónicos, el sistema siempre se mantiene entre los potenciales acoplados 2(B) y 3(Y). Tomada de la referencia [17].

La idea de Susmman *et al.* [17] fue usar un campo láser de femtosegundos intenso en el infrarrojo, no resonante con ninguna transición electrónica de la molécula, para modificar el cruce no adiabático entre las curvas de energía potencial implicadas, favoreciendo la formación de uno de los estados electrónicos del átomo de bromo sobre el otro; es decir, modificando la razón natural de 3.5. Para ello, manteniendo el tiempo de retraso entre el láser de bombeo y de sonda en torno a los 60 ps, tiempo suficientemente largo como para asegurar que la disociación ha concluido (situación temporal asintótica), aplicaron el campo láser de control con un retardo variable respecto del láser de bombeo.

Si el pulso láser de control está temporalmente solapado con el pulso láser de bombeo, se produce un desplazamiento Stark de la superficie de energía potencial fundamental de la molécula hacia energías menores, lo cual es equivalente a un desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de bombeo. Por consiguiente, la velocidad del paquete de ondas en la intersección cónica disminuye, decreciendo la probabilidad del cruce entre estados y favoreciendo la formación de Br en el estado espín-órbita fundamental frente a Br^* . Por otro lado, si el pulso láser de control es aplicado a un tiempo de retraso respecto al de bombeo tal que el paquete de ondas ha alcanzado la intersección cónica, entonces el efecto del campo será el de disminuir la barrera adiabática, incrementado la probabilidad de cruce entre estados y, por tanto, la formación de Br^* . La variación de la relación entre canales puede verse en la Figura 4.10, en la que aparecen representadas las distribuciones de velocidad del fragmento yodo en función del tiempo de retraso entre los láseres de bombeo y control (izquierda) junto con la variación de la relación $[\text{Br}^*]/[\text{Br}]$ (derecha). A tiempos de retraso suficientemente cortos (o suficientemente largos), la distribución de velocidades es idéntica a la que se obtendría en condición libre de campo IR, lo que demuestra la naturaleza reversible de la interacción Stark. A tiempos de retraso bombeo-control cercanos a cero, el rendimiento de formación de Br aumenta en un 60%

4.3 CONTROL DE LA DINÁMICA DE PREDISOCIACIÓN ELECTRÓNICA DE YODURO DE METILO POR CAMPOS LÁSER INTENSOS

aproximadamente, en detrimento de la formación de Br^* . A retrasos en torno a los 300 fs, en cambio, el incremento de formación del Br^* es del 30%, lo que supone un contraste global superior al 90%.

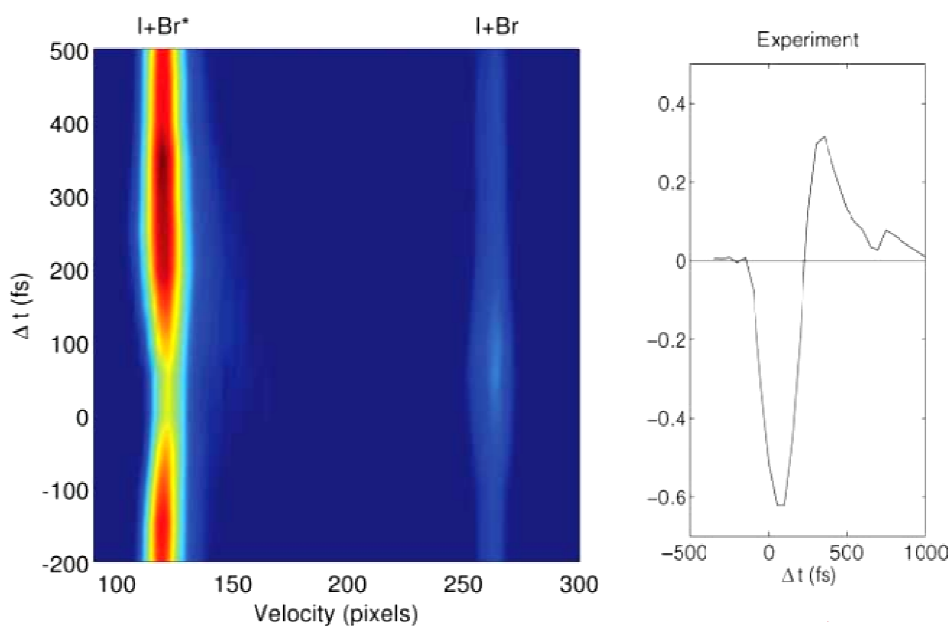


Figura 4.10: (Izquierda) Mapa de las distribuciones de velocidad experimentales del átomo de I en función del tiempo de retraso entre el láser de bombeo y sonda. Se pueden observar dos canales; el de menor velocidad corresponde a la formación de $\text{I}+\text{Br}^*$ y el de mayor velocidad, a $\text{I}+\text{Br}$. (Derecha) Relación de intensidades entre los canales anteriormente citados expresada en tanto por uno. Modificando el retraso del láser de control el reparto de la población en los diferentes canales tras la intersección cónica se ve significativamente alterado. Figura tomada de la referencia [17].

La importancia del método radica en su universalidad, ya que al no utilizar radiación láser resonante con ninguna transición electrónica de la molécula objeto de estudio, es aplicable a cualquier sistema cuántico. El efecto Stark dinámico constituirá el fundamento de parte de los experimentos detallados en esta sección.

Anteriormente al trabajo de Sussman *et al.*, en los años 1980, Tannor, Kosloff y Rice [75,76] propusieron un método de control para reacciones intramoleculares que implicaba el uso de dos pulsos láser de femtosegundos con un retardo controlable entre ellos. El primer pulso láser (“bombeo”), debido a su inherente gran anchura espectral, genera un paquete de ondas vibracional en una superficie de energía potencial electrónicamente excitada de la molécula. Instantes después, el paquete de ondas evoluciona libremente en dicha superficie, sondeando diferentes configuraciones nucleares de la molécula, tal y como podemos ver en la Figura 4.11 para una molécula genérica ABC. Si transcurrido un tiempo determinado, se alcanza una configuración en el estado excitado asociada a un producto deseado en el estado fundamental, un segundo pulso láser (“de retorno” o *dump*, en inglés) se dispara, transfiriendo toda o parte de la población al canal de salida deseado [76,77]. Este método de bombeo-retorno (*pump-dump*, en inglés) puede resultar muy beneficioso para casos en los que una pequeña barrera energética obstruye el camino de reacción deseado en el estado fundamental. La viabilidad de este esquema de control ha sido demostrada en un amplio número de experimentos [78,174,175,176,177].

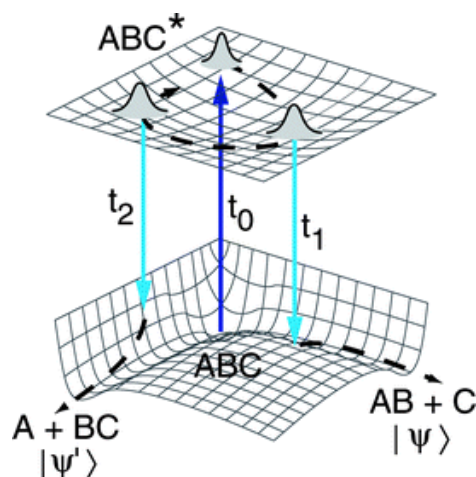


Figura 4.11: Esquema de control de reacciones a través del método de bombeo-retorno propuesto por Tannor, Kosloff y Rice. El paquete de ondas vibracional se inicia por medio de una transición Franck-Condon desde la configuración molecular de equilibrio ABC del estado fundamental, hasta el estado excitado ABC*. Durante la propagación en esta superficie excitada, los enlaces BC y AB se alargan secuencialmente. Si el segundo pulso láser se dispara a un tiempo t_1 , el enlace más elongado será el BC y los productos de la fotodisociación serán AB y C. Si por el contrario, el segundo láser se dispara a un tiempo t_2 , el enlace más elongado será el AB y los productos de disociación serán A y BC. Adaptado de la referencia [76].

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se han utilizado estas dos estrategias para controlar el espectro de absorción y la dinámica de predisociación del CH_3I en el nivel vibracional fundamental del estado Rydberg 3R_1 , que conforma la segunda banda de absorción, denominada banda B, cuyo origen se encuentra a 201.2 nm.

Comenzaremos por describir brevemente las características del proceso de predisociación electrónica del CH_3I en la banda B haciendo uso, entre otras fuentes, de una serie de experimentos llevados a cabo con anterioridad en nuestro grupo de investigación. A continuación, se enunciarán los objetivos de control planteados y se expondrán los resultados experimentales finalmente obtenidos en los dos artículos correspondientes.

La llamada banda B es la segunda banda de absorción de la molécula de CH_3I . En ella, un electrón no enlazante 5p del yodo es promocionado al orbital molecular enlazante disponible de más baja energía 6s de carácter Rydberg. Los tres electrones 5p π remanentes experimentan un fuerte acoplamiento espín-órbita en el estado fundamental del ión CH_3I^+ , dando lugar a los estados $^2\Pi_{3/2}$ y $^2\Pi_{1/2}$ en simetría $C_{\infty v}$ (o $^2E_{3/2}$ y $^2E_{1/2}$ en simetría C_{3v}). Los subíndices c en estos estados Ω_c representan la proyección del momento electrónico angular total de los electrones internos, que experimentan a su vez acoplamiento angular $J-j$ ($\Omega = \Omega_c + s$) con el electrón Rydberg 6s, dando lugar a numerosos estados enlazantes. En orden creciente de energía, los cuatro estados resultantes de este acoplamiento son [1, $^2E_{3/2}$], $\Omega = 2$, con simetría Δ en $C_{\infty v}$, [2, $^2E_{3/2}$], $\Omega = 1$, con simetría Π , [3, $^2E_{1/2}$], $\Omega = 0$, con simetría Σ y [4, $^2E_{1/2}$], $\Omega = 1$, con simetría Π . Teniendo en cuenta que las transiciones electrónicas deben efectuarse con cambio en el momento angular orbital total igual a $\Delta\Omega = 0, \pm 1$, la transición desde el estado fundamental del CH_3I 1A_1 $\Omega = 0$ al estado [1, $^2E_{3/2}$], $\Omega = 2$ está prohibida. La primera transición formalmente permitida y objeto de estudio en el presente trabajo de Tesis Doctoral, es al estado 6s [2, $^2E_{3/2}$],

4.3 CONTROL DE LA DINÁMICA DE PREDISOCIACIÓN ELECTRÓNICA DE YODURO DE METILO POR CAMPOS LÁSER INTENSOS

origen de la banda a 201.2 nm. Utilizando una extensión de la notación de Mulliken nos referiremos de aquí en adelante a él como estado Rydberg 3R_1 .

De menor a mayor energía, la notación de todos los estados Rydberg sería: 3R_2 , 3R_1 , $^3R_{0+,0-}$ y 1R . La absorción a estos cuatro estados puede ser artificialmente dividida en las bandas B y C, donde la transición a los dos estados de menor energía 3R_2 y 3R_1 se conoce como banda B (190-205 nm) y la transición a los dos estados de mayor energía $^3R_{0+,0-}$ y 1R , como banda C (170-185 nm). Las transiciones desde el nivel electrónico fundamental a los niveles vibrónicos del estado 3R_1 del CH_3I , a las que se refiere este trabajo, son perpendiculares, pues el incremento del número cuántico Ω , referido a la proyección del momento angular total en el eje internuclear de la pseudo molécula diatómica es igual a 1, lo que significa que el momento dipolar de la transición es perpendicular al eje del enlace C-I.

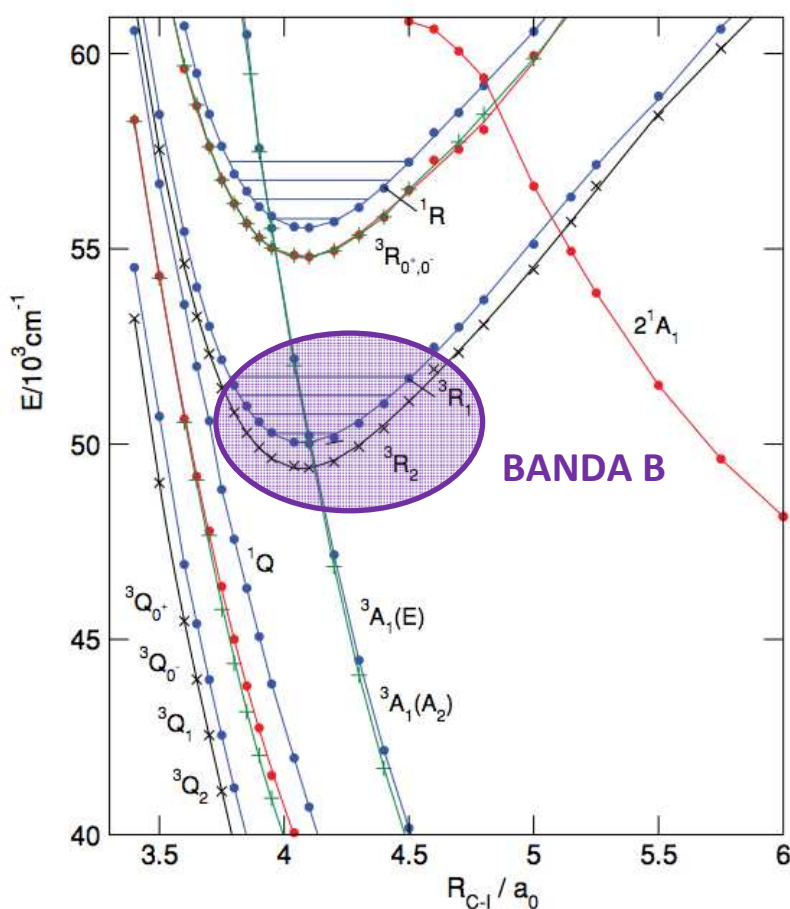


Figura 4.12: Curvas de energía potencial calculadas a lo largo de la coordenada de reacción (distancia de enlace C-I) para los estados electrónicos implicados en las bandas B y C. Tomado de la Ref. [145].

Los cálculos *ab initio* publicados en la literatura sobre los estados Rydberg del yoduro de metilo son los de Tadjeddine *et al.* [178], y más recientemente los de Alekseyev *et al.* [179].

La Figura 4.12 muestra las curvas de energía potencial calculadas por Alekseyev *et al.* donde se pueden apreciar los estados electrónicos correspondientes a las bandas de absorción A, B y C en la región entre 40000 y 60000 cm^{-1} . De estos cálculos podemos concluir que, tras la absorción de un fotón en torno a 200 nm, que puebla los estados vibracionales del estado

Rydberg 3R_1 , puede producirse la predisiociación electrónica por la transición a estados electrónicos repulsivos en la coordenada C-I pertenecientes a la banda A. La superficie disociativa involucrada principalmente en el proceso de ruptura de la molécula en la banda B es la curva 3A_1 ($4E$), que correlaciona con la formación de $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$, en distintos estados vibracionales del radical CH_3 . Cabe destacar la ausencia del canal de fotodisociación que correlaciona con la formación de metilo y yodo en el estado espín-órbita fundamental, $\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$, presente en los procesos de fotodisociación directa del CH_3I a través de la banda A, descritos en la Sección 4.2. Además, uno de los aspectos más interesantes en la excitación a la banda B radica en el hecho de que los detalles de acoplamiento entre los niveles del estado Rydberg 3R_1 y dicho estado disociativo 3A_1 de la banda A deberían tener un gran efecto sobre el proceso de predisiociación y proporcionarían, por tanto, diferencias significativas en la dinámica en función del nivel vibracional del estado 3R_1 al que se excita inicialmente la molécula de CH_3I .

Al contrario que el espectro de absorción de la banda A, al que nos referimos anteriormente en la Sección 4.2, que consta fundamentalmente de una banda ancha con un máximo en torno a 260 nm, el espectro de absorción de la banda B se caracteriza por líneas de absorción relativamente estrechas propias de los distintos niveles vibracionales del estado electrónico de Rydberg 3R_1 . La Figura 4.13, tomada de la Ref. [129], muestra el espectro de absorción de CH_3I en fase gaseosa en la zona de 200 nm. Este espectro fue obtenido por primera vez por Felps *et al.* [180] y la asignación ha sido realizada por Gedanken *et al.* [181] y Dobber *et al.* [182]. Las bandas de absorción aparecen ensanchadas debido al proceso de predisiociación electrónica que describiremos más adelante.

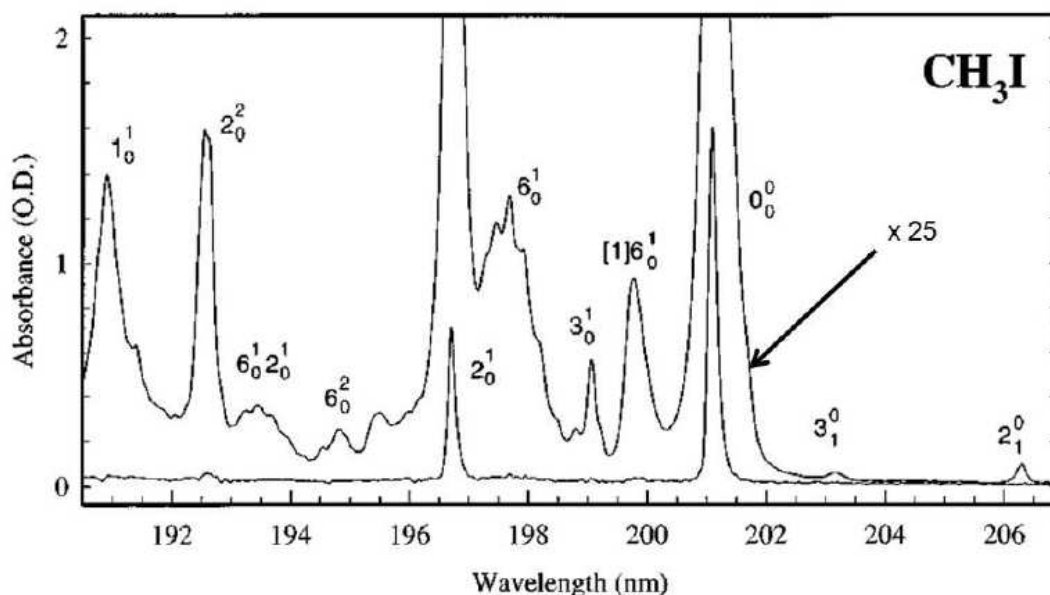


Figura 4.13: Espectro de absorción de la molécula CH_3I en fase gaseosa en la región de 200 nm, tomado de la Ref. [129].

En la Figura 4.13 aparecen las transiciones vibrónicas identificadas con etiquetas del tipo X_Y^Z , donde X indica el modo normal de vibración de la molécula, el subíndice Y el número de cuantos de vibración en el modo X de la molécula en el estado fundamental y el superíndice Z ,

4.3 CONTROL DE LA DINÁMICA DE PREDISOCIACIÓN ELECTRÓNICA DE YODURO DE METILO POR CAMPOS LÁSER INTENSOS

lo mismo que el subíndice Y pero en el estado electrónico excitado de la molécula. Así, la banda 0_0^0 , objeto de estudio en este trabajo, se refiere, por tanto, a la transición desde el estado electrónico fundamental sin excitación vibracional hasta el estado de Rydberg 3R_1 , también en el estado vibracional fundamental. La transición 2_0^1 representa la excitación de la molécula del estado electrónico fundamental en el estado vibracional fundamental al estado de Rydberg con un cuanto de excitación en el modo normal de vibración de flexión de enlace tipo paraguas, v_2 . Estas dos transiciones corresponden a las bandas de absorción más intensas que se aprecian en el espectro de la Figura 4.13, centradas a 201.2 nm y 196.7 nm, respectivamente. La señal correspondiente a otras transiciones vibrónicas del CH_3I en la banda B es muy débil en comparación; por ello, en la Figura 4.13 se ha multiplicado el espectro por un factor ≈ 25 para que las bandas de absorción más débiles sean visibles.

En nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo un extenso estudio sobre la dinámica de predisociación del CH_3I en tiempo real a partir de diferentes niveles vibracionales del estado de Rydberg 3R_1 , y los resultados se han recogido en dos publicaciones [127,128]. En estos trabajos se combinó la utilización de pulsos láser de femtosegundos, en esquemas de bombeo (excitación) y sonda (ionización), con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones. En la referencia [128] los pulsos láser de bombeo se sintonizaron con el fin de estudiar el comportamiento de varios niveles vibracionales del estado de Rydberg 3R_1 de la banda B . Sin embargo, en este trabajo de Tesis Doctoral nos referiremos únicamente al estudio realizado en el origen de la banda, esto es, en la transición 0_0^0 , que es sobre la que se ha logrado ejercer control de la dinámica de predisociación por medio de un campo láser intenso. En los párrafos que siguen presentaremos un somero resumen de los trabajos mencionados, que constituyen la base del trabajo de control láser que se presentará en esta Tesis Doctoral en forma de artículo.

Para el estudio de la fotodisociación de CH_3I en la banda B resuelta en tiempo [119], se caracterizó la aparición del fragmento CH_3 en su estado fundamental, $v=0$, mediante la medida de imágenes de iones CH_3^+ en configuración de cartografía de velocidades, tras ionizar el fragmento neutro CH_3 a través de un esquema REMPI (2+1) a 333.45 nm, es decir, la rama Q de la banda 0_0^0 de la transición $3p_z$ ($^2A''_2 \leftarrow ^2A''_2$). La Figura 4.14 muestra una secuencia de imágenes invertidas por el método pBasex del fragmento CH_3^+ medidas a la longitud de onda de fotólisis de 201.2 nm (0_0^0), con el láser de sonda centrado a 333.5 nm ($v_2=0$, $v_1=0,1$), obtenidas a distintos tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Debemos hacer notar que, sondeando con un láser de 333.5 nm, se detectan, en principio, los fragmentos $\text{CH}_3(v=0)$. Sin embargo, debido al ancho de banda del láser de sonda de femtosegundos y a la proximidad de la transición 1_1^1 , se detectan también fragmentos $\text{CH}_3(v_1=1)$.

A medida que se retrasa la llegada del pulso láser de sonda respecto del pulso láser de bombeo, la señal detectada se ve en forma de dos anillos prácticamente isotrópicos respecto al eje de polarización del láser de bombeo (que se indica con la doble flecha amarilla) con energías cinéticas definidas correspondientes a canales de fotodisociación de CH_3I en la banda B .

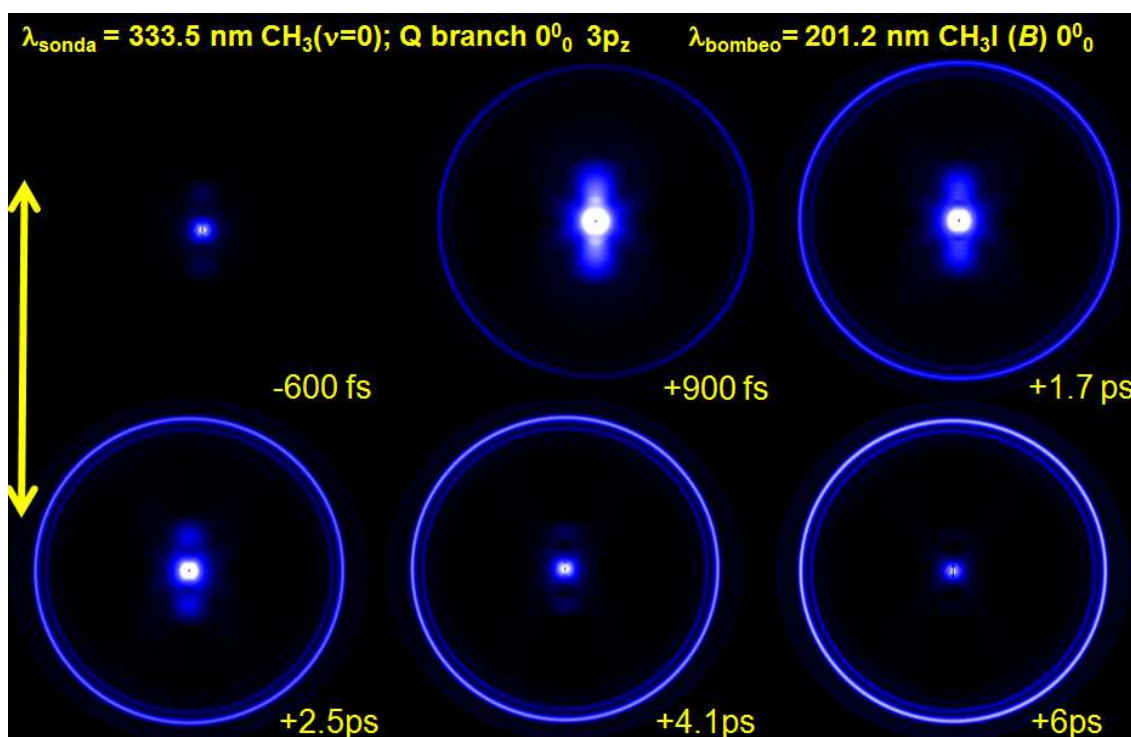


Figura 4.14: Secuencia de imágenes de CH_3^+ invertidas mediante el método pBasex en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de fotodisociación (201.2 nm) e ionización (333.5 nm). Valores negativos del tiempo de retraso indican que el pulso de sonda llega antes que el pulso de bombeo y viceversa. Como puede apreciarse, a medida que el tiempo de retraso se hace mayor comienzan a aparecer los anillos característicos del proceso de fotodisociación de CH_3I en el origen de la banda B. La doble flecha amarilla indica la dirección del eje de polarización de los láseres.

El radio del anillo principal (el más externo y más intenso) en todas las imágenes consideradas corresponde al canal de disociación $\text{CH}_3(v=0) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$. El anillo más interno resulta de la ionización de fragmentos metilo con cierta excitación vibracional, concretamente corresponde al canal de disociación $\text{CH}_3(v_1=1) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$. La señal de iones sin estructura que observábamos en el centro de las imágenes de la Figura 4.14, corresponde a una contribución de energías cinéticas bajas asignable a procesos de ionización disociativa del ión CH_3I^+ en fragmentos CH_3^+ e I. El hecho de que la señal detectada correspondiente a la banda B, de carácter perpendicular, no se vea en forma de anillos anisotrópicos en los que la señal más intensa se dé en el eje perpendicular al eje de polarización del láser de bombeo puede justificarse por fenómenos de alineamiento del momento angular del fragmento metilo, que dan lugar a anisotropías complejas. Puede encontrarse una descripción y racionalización de la anisotropía del caso que nos ocupa en el trabajo de González *et al.* [183].

De la integración angular de las imágenes invertidas se obtuvieron las distribuciones de energía cinética del fragmento metilo en el centro de masas (CM) en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, representadas en forma de mapa bidimensional en la Figura 4.15.

4.3 CONTROL DE LA DINÁMICA DE PREDISOCIACIÓN ELECTRÓNICA DE YODURO DE METILO POR CAMPOS LÁSER INTENSOS

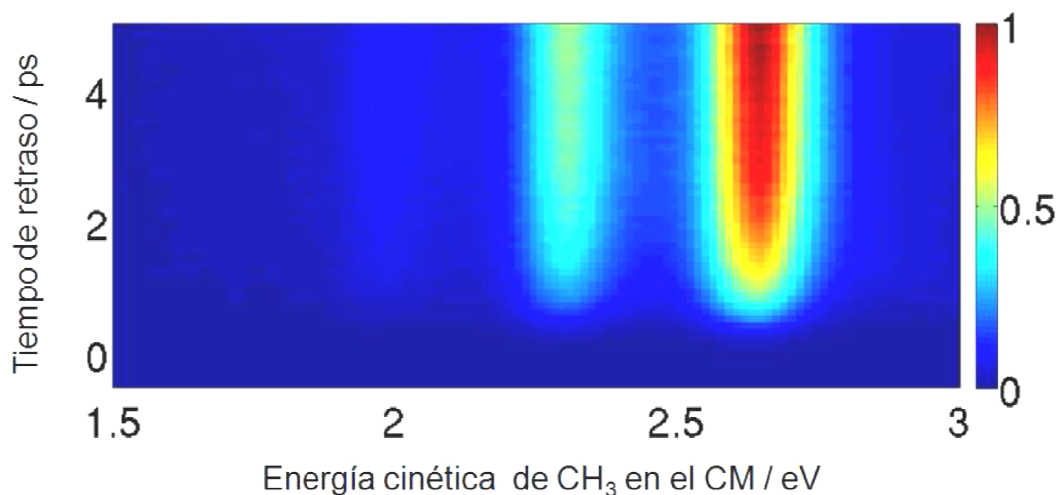


Figura 4.15: Mapa (en falso color) que representa la evolución con el tiempo de retraso de las distribuciones de energía cinética del fragmento CH_3 en correlación con $I^*(^2P_{1/2})$ obtenidas bombeando con pulsos láser centrados a 201.2 nm (transición 0_0^0) y sondeando con pulsos láser centrados a 333.5 nm. La contribución más intensa a ≈ 2.65 eV corresponde a $\text{CH}_3(v=0)$, mientras que la contribución más débil centrada a ≈ 2.3 eV corresponde a $\text{CH}_3(v_1=1)$.

De la integración de los picos observados en las distribuciones de energía cinética en función del tiempo de retraso se obtienen transitorios. Los transitorios fueron ajustados mediante la convolución de una respuesta molecular (que en este caso, al detectar los fragmentos libres metilo procedentes de la predisociación, sería simulada con una función exponencial creciente) con la señal de correlación cruzada de los pulsos láser, modelizada con una gaussiana de anchura $\tau_c=400$ fs,

$$S(t) = A e^{-4\ln 2 \left(\frac{t-t_0}{\tau_c}\right)^2} \otimes \left[1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^2} \right] \times H(t - t_0) \quad (4.13)$$

donde τ es la vida del estado vibracional fundamental del estado de Rydberg 3R_1 y t_0 es el tiempo cero (de solapamiento temporal entre los pulsos de bombeo y sonda).

El tiempo de vida medido mediante este método para la transición 0_0^0 fue 1.5 ± 0.1 ps.

Mediante las estrategias de control anteriormente descritas nos propusimos

- 1) Desplazar el espectro de absorción de la molécula CH_3I en la región de 200 nm por efecto Stark dinámico; esto es, causar un desplazamiento relativo en energía entre las superficies de energía potencial involucradas, de modo que las líneas de absorción descritas más arriba sufran un desplazamiento espectral medible. Para una longitud de onda fija del láser de excitación, este procedimiento es equivalente a controlar la sección eficaz de absorción.
- 2) Emplear esquemas del tipo bombeo-retorno-sonda para abrir nuevos canales dinámicos a partir de la transición a niveles vibracionales del estado de Rydberg inicial, permitiendo así modificar el rendimiento cuántico de los productos de reacción: $\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$ y/o $\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{1/2})$ y, con ello, modificar el tiempo de vida natural de predisociación (1.5 ps).

Los resultados obtenidos se presentan aquí en el formato de las publicaciones correspondientes:

Art. 3. *Dynamic Stark shift of the 3R_1 Rydberg state of CH_3I .* Garikoitz Balerdi, **María E. Corrales**, Gregory Gitzinger, Jesús González-Vázquez, Ignacio R. Solá, Vincent Lorient, Rebeca de Nalda, Luis Bañares. *Proceedings of the XVIII International Conference on Ultrafast Phenomena UP2012*. EPJ Web of Conferences, **41**, 02035 (2013).

Art. 4. *Strong field control of predissociation dynamics.* **María E. Corrales**, Garikoitz Balerdi, Vincent Lorient, Rebeca de Nalda and Luis Bañares. *Faraday Discuss.*, **163**, 447 (2013).

El **Art. 3** describe específicamente la modificación del espectro de absorción de la molécula de CH_3I por efecto Stark, que sufre un desplazamiento hacia el azul en presencia de un campo IR intenso.

En el **Art. 4** se presenta, además, el resultado de los procesos de bombeo-retorno y de ionización multifotónica inducidos por la presencia del campo láser intenso, y su efecto sobre los rendimientos cuánticos de la reacción y los tiempos de vida de los estados excitados inicialmente poblados.

Dynamic Stark shift of the 3R_1 Rydberg state of CH_3I

G. Balerdi¹, M. E. Corrales¹, G. Gitzinger^{1,2}, J. González-Vázquez^{1,2}, I. R. Solá¹, V. Lorient^{1,2}, R. de Nalda², and L. Bañares^{1,a}

¹ Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

² Instituto Química Física Rocasolano, CSIC, C/ Serrano, 119, 28006 Madrid, Spain

Abstract. Stark shift of the 3R_1 Rydberg state of CH_3I is measured for different Stark field intensities. Photodissociation products, generated after predissociation of the state, were detected when the molecules were excited with photons resonant with the energy difference between the ground and the shifted 3R_1 state, allowing the shift to be quantified. Qualitative agreement has been found with a 1D model.

1 Introduction

The Stark effect consists of the shift of the energy levels of an atom or molecule under the influence of an electric field. If the field oscillates rapidly the shift does not follow each cycle adiabatically, but its intensity envelope instead. Typically, the intensities that can be achieved in this manner are significantly higher than with dc fields. Dynamic Stark shift (DSS) has a measurable effect on biological systems[1][2] and laser generation itself[3] or the control of chemical reaction dynamics [4], among other applications.

In the present work, the DSS of the 3R_1 state of CH_3I by a picosecond duration, near infrared intense laser pulse is studied. The B absorption band of CH_3I consists of a discrete set of lifetime broadened peaks that correspond to different vibrational levels of the 3R_1 state. Electronically, this bound state is of Rydberg character but is crossed by a valence, dissociative state at a point near the bottom of the potential well. Therefore, it undergoes predissociation yielding mostly $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$. A method that is sensitive to the presence of these fragments can be used as a test of the strength of the absorption to the B band in the parent CH_3I molecule, as has been done in this work.

2 Material and methods

The experimental setup has been described previously [5]. Three laser pulses are required for this experiment. The first one, with a wavelength of ≈ 200 nm, pumps the CH_3I molecule to the 3R_1 Rydberg state in its vibrationless level. A 333.45 nm probe pulse is employed for 2+1 resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) of the CH_3 fragments generated after predissociation. In temporal overlap with the pump pulse, an infrared (≈ 800 nm), temporally stretched pulse using a pair of diffraction gratings to a duration of around 4 ps is used as the Stark field. The three pulses are generated in a chirped-pulse amplified Ti:Sapphire laser by harmonic generation or after optical parametric amplification. All beams are focused with a 25 cm focal length lens onto a pulsed molecular beam. The ions generated in the interaction region are mass separated in a time-of-flight mass spectrometer and detected by velocity map imaging (VMI) [5].

^a e-mail: banares@quim.ucm.es

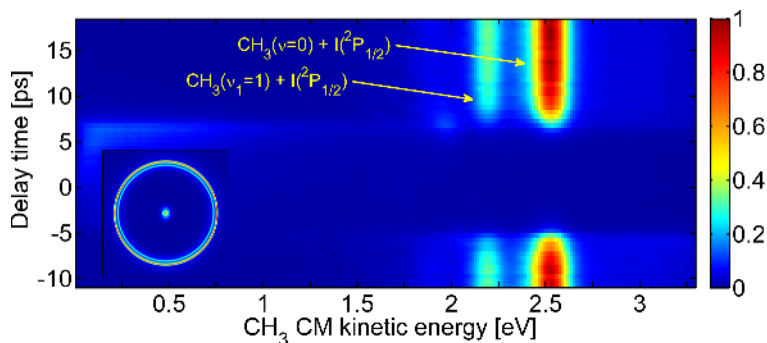


Fig. 1. 2D intensity map showing the kinetic energy distribution of the CH_3 fragments as a function of the delay time between the pump (201.2 nm) and the Stark (800 nm) pulses. The Stark pulse is temporally gaussian shaped with a pulse energy of 300 μJ and a FWHM of 3.9 ps. Inset: Abel inverted ion image corresponding to a delay time of 15 ps. CH_3 fragments are ionized with a 333.45 nm laser (2+1 REMPI) and VMI is employed to image the projection of the ion spheres. After Abel inversion and angular integration, kinetic energy distributions used for the main figure are obtained.

The methodology employed to measure the Stark shift is based on retuning the pump laser wavelength to recover the resonance between the vibrationless ground and 3R_1 states. First, CH_3 fragments are detected in a pump-probe experiment, where the probe pulse is sufficiently time delayed (typically, tens of picoseconds, *i.e.* much longer than the 3R_1 state lifetime). The Stark pulse is then introduced in temporal overlap with the pump pulse, producing a decrease of the fragment signal due to absorption suppression generated by the Stark shift of the state. Finally, the pump wavelength is retuned until fragment ion signal is recovered. The magnitude of the change in the pump photon energy corresponds to the dynamic Stark shift of the state for a given Stark field intensity.

In order to theoretically evaluate the Stark shift, wave packet propagations in reduced dimensionality (one dimension corresponding to the C-I distance) were performed using the Split Operator technique with Fast Fourier Transform [6]. The potential energy surfaces, dipole moments and diabatic couplings were obtained using *ab initio* calculations at MRCI level (including singlet and doublet excitations) over a state average CAS(6,5)/ANO-RCC. The spin-orbit coupling was calculated considering the AMFI approximation [7]. The ground state wavepacket, multiplied by the transition dipole moment, was propagated around 30 ps under the effect of a cw laser of 800 nm. The spectrum was obtained by Fourier transform of the autocorrelation function, at different laser field strengths, and the resonance was extracted from it.

3 Experimental results

Without an external Stark field applied, predissociation of the 3R_1 state occurs following absorption of a 201.2 nm photon (0_0^0 transition) and CH_3 fragments are generated in correlation with $\text{I}^*(^2P_{1/2})$. An example of images obtained in these conditions is presented in the inset of figure 1. The three almost isotropic rings –the inner one is only barely seen– correspond to CH_3 fragments in different vibrational states ($\nu_1 = 0, 1, 2; \nu_2 = 0$) [5].

In order to explore the effect of the Stark pulse, a pump-Stark delay scan was carried out with a 0.3 mJ Stark pulse. This energy corresponds to a situation where the suppression of the resonance is complete. Figure 1 shows a 2D map with the kinetic energy distribution of the CH_3 fragments as a function of delay time. For a delay interval between -5 and 5 ps, the signal disappears completely since the Stark pulse intensity is high enough to shift the 3R_1 state beyond the bandwidth of the pump pulse.

Calibration of the Stark shift with the energy of the applied field was carried out as described in section 2. Special care was taken when retuning the pump photon to always excite the vibrationless

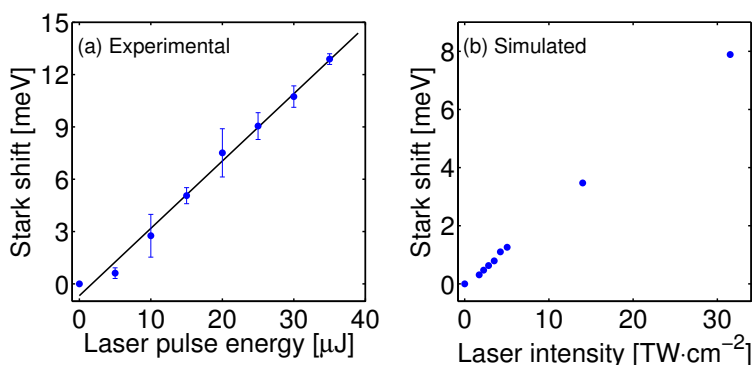


Fig. 2. (a) Measured Stark shift as a function of the energy of the Stark field and linear regression of the data (solid line). Error bars correspond to standard deviation. (b) Theoretical Stark shift as a function of laser intensity.

3R_1 state. During the retuning, the pump pulse was fixed at the time of the maximum intensity of the Stark pulse. Calibration points are shown in figure 2(a). The relationship between the energy of the field and the Stark shift produced is found to be linear. The energy of the 3R_1 state shifts to higher values up to 13 meV for the highest Stark pulse energies of 30 μJ used here.

Figure 2(b) shows the theoretical shift in the maximum of the simulated spectrum as a function of the employed laser field strength. Two issues are of importance in the comparison with experiment. It is worth noting that the direction of the shift is predicted correctly to higher photon energies. However, the predicted magnitude of the shift is considerably lower than that observed, which may well result from the limitations of the 1D model employed.

4 Conclusions and outlook

Dynamic Stark effect on the 3R_1 Rydberg state of CH_3I has been measured. An intense infrared pulse shifts the 3R_1 potential energy surface, thus avoiding absorption and suppressing photodissociation of the molecule. Absorption is retrieved when the wavelength of the pump laser is retuned to the resonance energy between the ground state and the shifted 3R_1 state. This fact was exploited to calibrate the efficiency of the effect. A 1D theoretical calculation shows qualitative agreement with the data, obtaining the correct direction of the shift, although predicting a lower shift than that measured. Due to the extreme sensitivity of the predissociation dynamics of the 3R_1 state with the spatial details of the wavefunction –excitation to different vibrational levels leads to predissociation lifetimes that differ by around an order of magnitude– dynamic Stark control could become a good candidate to control the photofragmentation dynamics of CH_3I after excitation in the *B* absorption band.

References

1. N.P. Pawlowicz, I.H.M. van Stokkum, J. Breton, R. van Grondelle, M.R. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 2693 (2010)
2. J. Briand, J. Leonard, S. Haacke, *J. Opt.* **12**, 084004 (2010)
3. L. Gil, G.L. Lippi, *Phys. Rev. A* **83**, 043840 (2011)
4. B.J. Sussman, D. Townsend, M.Y. Ivanov, A. Stolow, *Science* **314**, 278 (2006)
5. G. Gitzinger, M.E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares, *J. Chem. Phys.* **136**, 074303 (2012)
6. R. Kosloff, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 145 (1994)
7. M. Reiher, A. Wolf, *J. Chem. Phys.* **121**, 2037 (2004)

PAPER

Strong field control of predissociation dynamics

María E. Corrales,^a Garikoitz Balerdi,^a Vincent Lorient,^{ab} Rebeca de Nalda^b and Luis Bañares^{*a}

Received 6th December 2012, Accepted 17th December 2012

DOI: 10.1039/c2fd20143g

Strong field control scenarios are investigated in the CH₃I predissociation dynamics at the origin of the second absorption *B*-band, in which state-selective electronic predissociation occurs through the crossing with a valence dissociative state. Dynamic Stark control (DSC) and pump–dump strategies are shown capable of altering both the predissociation lifetime and the product branching ratio.

1 Introduction

Control of photochemical reaction dynamics employing strong laser fields has been a topic of great interest for many years, but only recently demonstrated experimentally.

In general, the subject of laser control (see ref. 1 for an excellent perspective) is understood as the attempt at designing and applying external laser fields that can drive the dynamics of a material system from its initial state to a given desired final state. In a theoretical framework, the “optimal control” algorithms, proposed initially by Rabitz *et al.*^{2,3} and Kosloff *et al.*,⁴ consisted of trying to find the optimum external field function (as a function of time) that optimized a given final outcome. Several approaches have been identified, and applied, in some cases with extraordinary success, that rely on the control of a single decisive parameter of the laser field: two-pathway quantum interference,^{5,6} pump–dump control,^{7,8} or stimulated Raman adiabatic passage.⁹ Tailored laser pulses, where the phases and amplitudes of different frequency components can be controlled in order to induce constructive and destructive interferences that promote certain mechanisms at the expense of others, can optimally exploit the complexity of the laser–matter interaction to achieve a given goal in molecular dynamics.¹⁰

The above-mentioned pump–dump strategy for control^{7,8} has been demonstrated in a number of experiments for the control of yields or branching ratios in simple reactions (see, for example, ref. 11–13). The pump–dump scheme has been

^aDepartamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas (Unidad Asociada CSIC), Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain. E-mail: banares@quim.ucm.es; Fax: +34913944135; Tel: +34913944228

^bInstituto de Química Física Rocasolano, CSIC, C/Serrano 116, 28004 Madrid, Spain

extensively employed not only as a control tool, but also in ultrafast time resolved spectroscopy to explore the molecular transient states; *e.g.*, Zgrablić *et al.*¹⁴ showed strong dependence of the photoisomerization yield of all *trans* retinal with solvent polarity after absorption of a 400 nm pump pulse using ultrafast transient absorption spectroscopy and a pump–dump–probe scheme, and Chen *et al.* investigated the bond length influence over the ionization dependence of the electrons in the valence orbitals of I₂ using a pump–dump–probe technique and Fourier-transform spectroscopy.¹⁵

A different approach was employed by Sussman *et al.*¹⁶ to modify the Br*/Br branching ratio in IBr photodissociation with a strong 1730 nm control pulse when its delay respect to the pump pulse was changed. This so-called Dynamic Stark Control (DSC) technique is based on the dynamic modification of the Hamiltonian during the evolution of the system. This is done with a strong control pulse by the non-resonant dynamic Stark effect (NRDSE) to enhance or inhibit specific reaction channels. Interestingly, in this demonstration the laser is non resonant with any transition of the molecule, which makes it a universal technique suitable for a large number of quantum systems.

Understandably, in most of the molecular dynamics control studies performed up to now, the target to be optimized has been the branching ratio between the products of a reaction. However, some mechanisms to control the lifetime of excited states have also been proposed. Sussman *et al.* calculated the predissociation lifetime variation of a quasi-bound IBr excited state yielding ground I and Br (only channel open at 569 nm) when the intensity of a IR control laser and the delay time with respect to the pump pulse were modified.¹⁷ García-Vela has shown recently how the lifetime of an excited state can be controlled using a second, time delayed pump pulse, resonant with another excited state close to the first one. The Br₂–Ne complex was proposed for an experimental demonstration.¹⁸

In this work, strong field control over the CH₃I predissociation dynamics at the origin of the *B*-band has been explored. A moderately intense ($<5 \times 10^{12}$ W cm^{−2}), near-infrared (NIR) control pulse in the picosecond range has been used to alter the potential energy surfaces involved in *B*-band absorption and subsequent dynamics. The effect of the Stark field on the absorption step has been directly measured and calibrated as a function of laser intensity. Together with the Stark effect affecting absorption, the presence of this field induces new processes and it will be shown that both the lifetime of the excited state and the branching ratio of the reaction can be significantly, and, to an extent, controllably altered.

CH₃I predissociation of the bound ³R₁ Rydberg state is an interesting topic in itself due to the strikingly diverse lifetimes for the different vibrational levels, and has been the subject of recent work by the authors.^{19,20} Due to the discrete spectrum, it is experimentally possible to have state selectivity for the initial state, and the dynamics then proceeds after non-adiabatic crossing at the conical intersection with the valence dissociative ³A₁ surface (see Fig. 1), which yields CH₃ with different degrees of vibrational excitation in the C–H stretch (ν_1) and umbrella (ν_2) modes in coincidence with spin–orbit excited I*(²P_{1/2}). For the band origin (transition to the $\nu = 0$ level of the Rydberg state), a quantum yield $\Phi^* = 1$ and an excited state level lifetime of 1.5 ps have been found. The present work shows how the absorption spectrum, the product branching ratio and the excited state lifetime can be significantly altered in the presence of a moderately strong NIR control laser pulse.

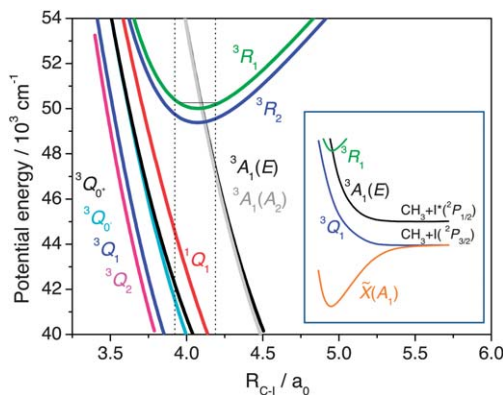


Fig. 1 Potential energy curves of the CH_3I molecule in the C–I distance coordinate (in atomic units, a_0). A-band, composed by a set of dissociative states, and B-band, formed by the dark 3R_2 and bright 3R_1 Rydberg states, are shown for short internuclear distances. Dotted lines indicate the Franck–Condon region and the black horizontal line corresponds to the vibrationless level of the 3R_1 state. Population in this state advances through the conical intersection near the bottom of the curve with the $^3A_1(E)$ and $^3A_1(A_2)$ dissociative curves from the A-band. Inset presents surfaces of interest for the present study for longer C–I distances, showing the products correlating with them. Adapted from ref. 28.

2 Experiment

The experimental setup has been described previously^{19,20} and only some details relevant for the current work will be given here. Three laser pulses are required for the experiment, all of them generated by modifying the output of an amplified femtosecond laser system, 3.5 mJ pulses of 50 fs duration at 1 kHz repetition rate with a central wavelength of 804 nm.

The first arm (the “pump pulse”) is generated by frequency quadrupling part of the fundamental beam in a device consisting of a tripling unit followed by sum-frequency mixing between the third harmonic and the fundamental. This device allows some tunability in a narrow range around 200 nm with a ~ 0.3 nm bandwidth and a pulse energy of about 0.5 μJ . The pump pulse linear polarization can be rotated from vertical to horizontal using a half wave plate, and an adjustable telescope allows the control of the propagation conditions. This laser pulse is used to pump the CH_3I molecules to an excited state when its central wavelength is tuned to the transition between the vibrationless ground state and the vibrationless excited Rydberg 3R_1 bound state.

The second arm (the “probe pulse”) comes from an optical parametric amplifier (OPA) pumped by the main fundamental laser output. The 1333.8 nm signal pulse is twice frequency doubled to produce 333.45 nm-centered pulses with a typical pulse energy of around 5 μJ . This pulse is used to probe CH_3 fragments that appear as a result of CH_3I dissociation. The pulse spectral width of 2.5 nm FWHM allows (2 + 1) resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) of the CH_3 product in different vibrational states: $\nu_1 = 0, 1, 2$; $\nu_2 = 0$.^{21,22}

The description of the predissociation dynamics of CH_3I in the second absorption B-band, using the pump–probe scheme described above has been the subject of recent work by the authors.^{19,20}

A third laser pulse (the “control pulse”) is added to those described above. The control laser pulses, at the fundamental laser frequency, are generated by temporarily stretching the pulses from a third arm of the main laser output with a pair of diffraction gratings. They are characterized using a chirp-scan type measurement, giving a value of 75000 fs^2 for the linear chirp, which corresponds to 4 ps FWHM pulses. Pulse energies of up to $400 \mu\text{J}$ corresponding, after focusing the beam, to an intensity of 8 TW cm^{-2} can be reached, but it is possible to attenuate it in order to use lower intensities. For some measurements, the linear polarization is rotated to vertical with a tunable waveplate set for half wave retardation.

The delay times between the pump and probe pulses and between the pump and control pulses are controlled with two motorized delay stages placed at the pump and control laser arms that allow time steps as low as 1 fs.

All beams are focused with a 25 cm focal length lens onto a pulsed molecular beam inside a differentially pumped vacuum chamber. The molecular beam is generated by expansion of 0°C CH_3I , seeded in He, at a total pressure of 1.5–2 bars, through a 0.5 mm nozzle diameter, 1 kHz homemade cantilever piezoelectric pulsed valve.²³ The molecular beam goes through a 1 mm diameter skimmer from the expansion chamber to the ionization chamber, where it interacts with the laser pulses. Generated ions are extracted by a set of electrostatic lenses working in velocity mapping configuration,²⁴ and mass separated in a 50 cm field-free region time-of-flight (TOF) mass spectrometer.

Ion spheres are projected onto a detector consisting of a dual microchannel plate (MCP) in Chevron configuration coupled to a phosphor screen and a Peltier-cooled 12-bit charge-coupled device camera. The front MCP plate is gain gated in order to achieve mass selection. Kinetic energy-radius calibration is done by measuring resonantly ionized CH_3 ($\nu = 0$) fragments produced after photodissociation of CH_3I with a 268 nm pump laser pulse, taking advantage of the well known kinetic energy release (KER) for both $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ and $\text{I}^*(^2P_{3/2})$ yielding channels.

Ion images are Abel inverted using the polar basis set expansion (pBASEX) method,²⁵ and a Levenberg–Marquardt squared residuals minimization algorithm²⁰ is used for non-linear fits to the data.

The instrument temporal response time, considered as the temporal cross-correlation of the pump and probe beams, was measured through multiphoton ionization of Xe, obtaining a value of $\approx 400 \text{ fs}$.

3 Results

An intense picosecond 804 nm laser pulse has been used to explore the effects of a strong optical field on the photodissociation of CH_3I in the *B*-band. Fig. 2 shows a series of CH_3^+ images obtained for a case where a 5.5 TW cm^{-2} , 4 ps duration 804 nm control pulse is introduced in a typical pump–probe experiment that employs a 201.2 nm pulse to initiate photodissociation (origin of the *B*-band) and a 333.5 nm pulse for (2 + 1) REMPI detection of the $\text{CH}_3(\nu_1 = 0, 1, 2; \nu_2 = 0)$ fragments. A long pump–probe delay time ($\sim 30 \text{ ps}$) was fixed in all cases, and images were taken for different pump–control (PC) delay times as indicated in the Figure. Zero PC delay time is chosen at an arbitrary position of overlap between the fs pump and ps control pulses.

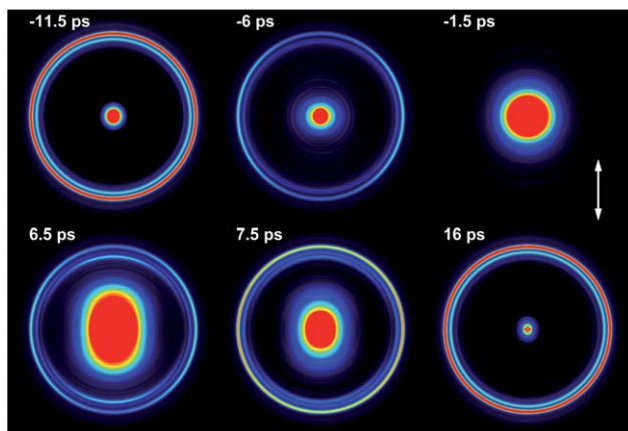


Fig. 2 Set of pBASEX inverted images of CH_3^+ taken for different pump–control delay times at a control laser intensity of 5.5 TW cm^{-2} . A pump–probe delay time of $\sim 30 \text{ ps}$ is long enough to detect all the CH_3 fragments generated in the process. The double arrow shows the direction of the polarization of the three laser pulses. See text for more details.

In the first image, acquired at -11.5 ps PC delay time, three almost isotropic rings are present. For this delay time, the control pulse finishes long before the pump pulse arrives, so it has no effect on the photodissociation process. Hence, image interpretation can be made as in the control field free case:¹⁹ predissociation from the 3R_1 state occurs with a 1.5 ps lifetime because of a crossing with the dissociative 3A_1 surface that leads to fast photofragmentation, yielding $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ fragments. The outer ring corresponds to vibrationless $\text{CH}_3(v=0)$ and its radius corresponds to a kinetic energy of 2.51 eV . The inner rings correspond to $\text{CH}_3(v_1=1)$ and $\text{CH}_3(v_1=2)$ fragments in correlation with $\text{I}^*(^2P_{1/2})$.¹⁹

When the control pulse is delayed towards the pump pulse, the signal from the above-mentioned rings starts to decrease, as can be seen for the -6 ps PC delay time, until it vanishes entirely for -1.5 ps . As will be discussed later, this is due to absorption suppression induced by dynamic Stark shift (DSS) of the 3R_1 surface. It can also be seen that the signal from the centre of the images increases as the temporal overlap between the control and pump pulses increases. This enhancement of the central part of the image is attributed to dissociative ionization processes that require temporal overlap between the pump and control pulses, and that produce low kinetic energy fragments.

For a 6.5 ps PC delay time, the signal in the rings reappears, although not with full intensity. It is important to note that a new ring arises, that corresponds to CH_3 fragments with 1.95 eV of kinetic energy. This channel shows parallel character, with the intensity concentrated near the poles of the ion sphere. This observation is compatible with a pump–dump channel consisting of 804 nm pulse stimulated emission that carries population from the 3R_1 surface to the valence 3Q_1 surface after absorption of a pump photon. The molecule then undergoes ultrafast photofragmentation yielding $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{3/2})$. This dissociation pathway will be explored and discussed in more detail below.

When the PC delay time is further increased, the pump–dump ring decreases in intensity, and the signal in the outer rings regains intensity until, for very long

delay times, images look again the same as without the control pulse. In the last situation, taken at 16 ps delay time, the control pulse arrives after predissociation has already finished and thus it has no repercussions on the photodissociation dynamics.

Fig. 3a shows fragment kinetic energy distributions, obtained by angular integration of the pBASEX inverted images, for different PC delay times. The signal from predissociation is suppressed for delay times between about -5 and 9 ps, as can be better seen in Fig. 3b, which shows energy integration of the signal

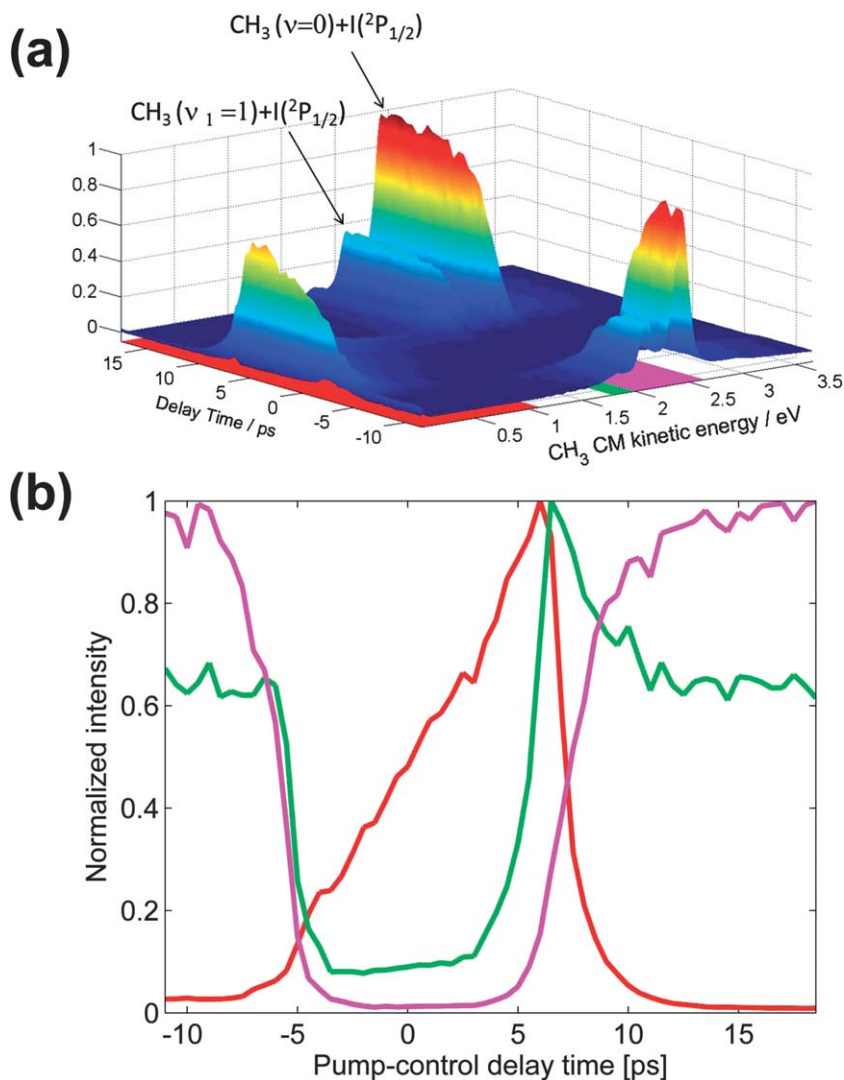


Fig. 3 (a) 3D plot of the CH_3 fragment kinetic energy distributions as a function of the pump (201.2 nm)–control (804 nm) delay time. Control laser intensity is 5.5 TW cm^{-2} and pump–probe delay time is long enough (~ 30 ps) to detect all the CH_3 fragments produced in the photodissociation events. Colored areas below the surface represent the regions shown in (b), after integration across the energy coordinate. The three regions correspond to the conical intersection predissociation (magenta), pump–dump (green), and dissociative ionization (red) channels.

corresponding to each of the channels. It can also be seen how the dissociative ionization channel is enhanced for delay times where the pump and control pulses are overlapped and is higher for high delay times, *i.e.*, when the pump pulse arrives at the beginning of the control pulse. Finally, the pump–dump channel is only clear from a delay time of 6 ps and vanishes, disappearing completely at about 8 ps. For delay times shorter than 6 ps, its reduced intensity is the result of the suppressed absorption of the pump pulse. It should be noted that, on Fig. 3b, the signal corresponding to the pump–dump channel is contaminated by the weak $\text{CH}_3(v_1 = 2) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ predissociation channel due to their similar kinetic energy. This is the reason why the green curve is not zero for delay times outside pump–control overlap.

In principle, cancellation of the *B*-band rings near pump–control overlap could be just a consequence of faster competing processes. It is clear that this is not the case, however, because the rings can be found again if the wavelength of the pump photon is tuned slightly to the blue in the presence of the control field. This is proof of a DSS effect that produces a blue shift in the discrete absorption spectrum of the *B*-band. A calibration of the blue shift has been performed, with the result shown in Fig. 4. For this measurement, the magnitude of the pump photon energy shift required to recover the resonance between the vibrationless ground and 3R_1 states (diagnosed by the appearance of the CH_3^+ rings) was measured for different intensities of the control laser. As expected,²⁶ the relationship between the Stark shift and the intensity of the field is found to be linear. The energy of the 3R_1 state shifts by up to 13 meV for the highest intensity of 0.64 TW cm^{-2} , as shown in the Figure. For these measurements, the PC delay time was fixed at -1 ps , that is, the pump pulse was close to the maximum of the control pulse.

As was mentioned above, in the presence of the strong control field, but after retuning the pump wavelength – and always maintaining the probe pulse at a sufficiently long pump–probe delay time – the signal from the rings is recovered, but its intensity is not as high as without the control laser. However, the total ion signal is about the same due to the enhancement of the dissociative ionization channel and the appearance of the pump–dump channel. Fig. 5a shows a raw image taken in these conditions, and Fig. 5c contains its pBASEX inversion. The dump process is assigned to stimulated emission carrying population from the

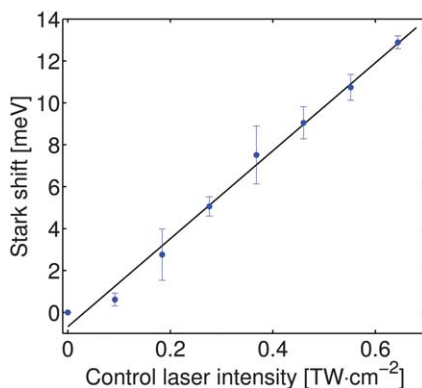


Fig. 4 Measured Stark shift as a function of the intensity of the Stark field and linear regression of the data (solid line). Error bars correspond to the standard deviation.

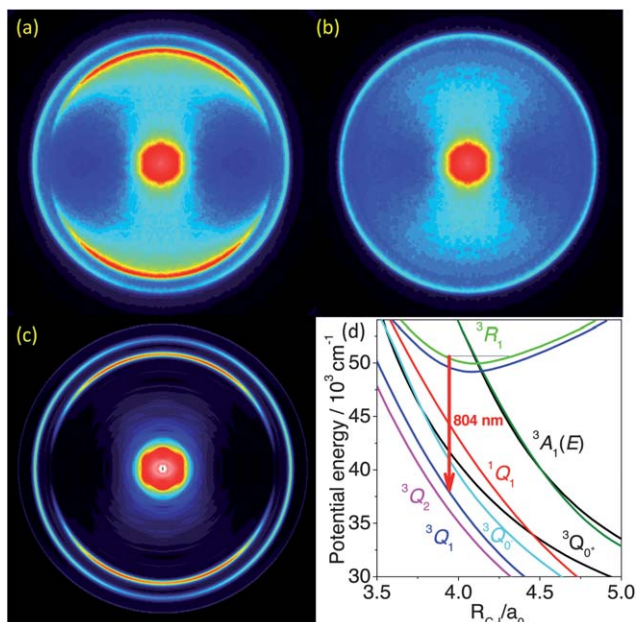


Fig. 5 (a) Raw CH_3^+ image acquired for a long (30 ps) pump–probe delay time and a -1 ps pump–control delay time, with all laser polarizations horizontal and after retuning the pump laser to a wavelength resonant with the transition between the vibrationless ground state and the “dressed” vibrationless 3R_1 state. (b) Raw (non Abel-invertible) image taken in the same conditions as (a) but with vertical polarization of the control laser. (c) pBASEX inversion of (a). (d) Detail of the potential energy curves of CH_3I along the C–I coordinate showing the transition assigned to the pump–dump channel.

Rydberg 3R_1 state to the dissociative 3Q_1 state, as schematically shown in Fig. 5d. This assignment is based on the parallel anisotropy of the pump–dump ring, and will be discussed in Section 4.

Fig. 5b contains a raw image acquired with the linear polarization of the control pulse rotated 90° ; *i.e.* perpendicular to the detector plane, and it is not, therefore, Abel invertible. As can be observed, the pump–dump ring is not visible. However, total ion count remains the same, which is an indication that the ions produced through the pump–dump channel are in this case concentrated around the poles of a sphere whose north–south axis is defined by the polarization of the control laser field. This confirms the parallel character of this transition, most probably to the 3Q_1 repulsive surface considering the energy of the 804 nm photon and the symmetry of the involved states in the transition (see Fig. 5d).

A delay scan of the control pulse (5.5 TW cm^{-2}) with respect to the blue-shifted (200.5 nm) pump pulse while maintaining an asymptotic probe pulse was carried out. Fig. 6a shows the 2D map constructed from the CH_3^+ kinetic energy distributions obtained from this experiment, after pBASEX inversion and angular integration of the images. In this delay scan, excitation is low for delays outside the pump–control temporal overlap because the pump photon energy is detuned with respect to the transition from the vibrationless ground state to the $\nu = 0$ level of the undressed 3R_1 surface. It can be noted, however, that even in these conditions, absorption is not totally suppressed. This is probably related to the asymmetric shape of the absorption line.

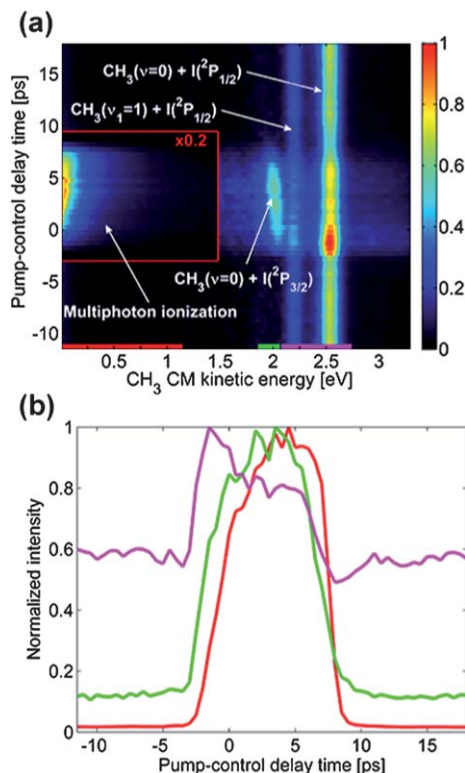


Fig. 6 (a) 2D intensity graph of the CH_3 fragment kinetic energy distribution as a function of the pump (200.5 nm)–control (804 nm) delay time. Note that the pump photon energy has been retuned to be in resonance with the transition between the ground state and the $\nu = 0$ level of the “dressed” 3R_1 state. Control laser intensity is 5.5 TW cm^{-2} and a pump–probe delay time of $\sim 30 \text{ ps}$ is long enough to detect all the CH_3 fragments. Colored segments on the energy axis represent the energy limits used for integration of the signal, which are represented on the bottom panel. (b) CH_3^+ signal originating from the three channels marked on panel (a), that is, conical intersection predissociation (magenta), pump–dump (green), and dissociative ionization (red) channels.

For delays where pump and control laser pulses are temporally overlapped, the resonance is recovered, since the blue shift is compensated by the shorter pump wavelength. For these delay times, an enhancement of the dissociative ionization channel is observed, due to a two-color processes. Interestingly, a chirped contribution for the pump–dump channel is observed for overlap times. The observed dependence of the CH_3^+ kinetic energy distribution with time can be attributed to the inherent chirp of the control laser pulse. This maps time to energy, showing that for negative delays, when the pump pulse is overlapped with the beginning of the control pulse, kinetic energy of the fragments is higher than for positive delays, when the pump pulse is overlapped with the end of the control pulse. The magnitude of the chirp qualitatively agrees with the measured positive chirp of $75\,000 \text{ fs}^2$ for the control pulse, *i.e.*, low frequencies arriving earlier than high frequencies. However, a measurable difference is detected between the chirp of the laser (97 meV ps^{-1}) and the chirped pump–dump signal (76 meV ps^{-1}). It is possible that the spectral probability distribution of the dump process acts as a spectral filter that creates a bias in the observed chirp, giving rise to a reduced chirp.

One of the main aims of this work has been the strong field control of pre-dissociation dynamics (lifetimes) using the *B*-band of CH_3I as a test case. In order to measure directly the effect of the presence of the control field on the lifetime of the excited 3R_1 state, a delay scan of the 333.45 nm probe pulse with respect to the pump pulse, in the presence of the control field, was carried out. The method consisted of acquiring a set of images for different pump–probe delay times with a fixed -1 ps pump–control delay time. The reason for using this specific pump–control delay time is to ensure that photodissociation occurs during the flattest part of the control pulse, since its intrinsic lifetime is 1.5 ps. Each image was then pBASEX inverted and kinetic energy distributions were obtained by angular integration. Further integration across the energy range of each of the channels produced the transients that are shown in Fig. 7. Different control laser intensities (0.18 , 0.46 and 0.55 TW cm^{-2}) were used to investigate its influence on pre-dissociation dynamics. These relatively low control laser intensities do not significantly shift the transition to the 3R_1 state and no pump laser wavelength retuning is required.

Fig. 7 shows transients for the pump–dump and $\text{CH}_3(\nu = 0) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ pre-dissociation channels corresponding to experiments without a control pulse and with 0.18 , 0.46 and 0.55 TW cm^{-2} control laser intensities. As can be seen, the lifetimes for the pump–dump and $\text{CH}_3(\nu = 0) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ predissociation channels for a given control intensity are compatible, within error. Furthermore, a reduction of the lifetime with increasing control laser intensity can be observed. The lifetime is reduced from 1.5 ± 0.1 ps for the no control-laser to 1.07 ± 0.07 ps for 0.18 TW cm^{-2} , 0.85 ± 0.06 ps for 0.46 TW cm^{-2} and 0.65 ± 0.04 ps for 0.55 TW cm^{-2} . The temporal behavior does not change when polarization of the control laser is rotated (not shown), with a 0.60 ± 0.04 ps lifetime measured for the

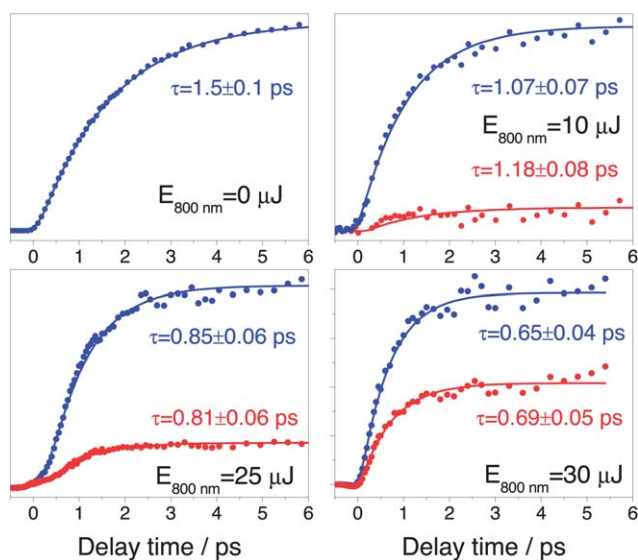


Fig. 7 Experimental transients of the $\text{CH}_3(\nu = 0) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ (blue) and pump–dump (red) channels as a function of the pump–probe delay time without control laser (a) and with three different intensities of the control laser (b,c,d). The delay time between the pump and control lasers is fixed at -1 ps, so that the pump pulse arrives near the beginning of the control pulse. Fits are also included (solid lines).

0.55 TW cm⁻² control laser intensity. This fact supports the idea that, upon control laser polarization rotation, the pump–dump channel angular distribution rotates but the channel has similar probability.

It is important to note that, because of the presence of the new pump–dump channel, the $I^*(^2P_{1/2})$ quantum yield ($\Phi^* = [I^*(^2P_{1/2})]/\{[I(^2P_{3/2})] + [I^*(^2P_{1/2})]\}$) is also modified. As has been shown in the literature,¹⁹ for standard, field-free conditions Φ^* has a value of 1. Since the pump–dump channel yields ground-state iodine, $I(^2P_{3/2})$, the global quantum yield is found to decrease as a function of laser intensity. It is not possible to determine meaningful values for the quantum yield from the data reported in the present work because only CH₃ fragments in certain vibrational states ($\nu_1 = 0, 1, 2$ $\nu_2 = 0$) are measured through resonant probing. As a guide, however, the quantum yield obtained from the results of the measured CH₃ fragments are 0.90, 0.83 and 0.65 for 0.18, 0.46 and 0.55 TW cm⁻² control laser intensities. This constitutes a very significant control of the quantum yield across this explored intensity range.

4 Discussion

Three main results concerning the strong field laser control on CH₃I photodissociation dynamics upon excitation to the *B*-band will be discussed in this section: the observed Stark shift of the discrete resonances, the modification of the branching ratio of the reaction and the change in the excited state lifetime induced by the presence of a strong NIR laser field.

For relatively high NIR field intensity, it was found that the transition was so significantly shifted to the blue that resonance conditions were lost, even for the broadband fs pump pulses. Notably, it was possible to calibrate the magnitude of the effect as a function of laser intensity by finding the optimum frequency retuning of the pump laser wavelength to the dressed resonance.

As was described in the Results section, the Φ^* quantum yield, which is unity in field-free conditions, has been found to be significantly less than one even when moderate intensities of the control field are employed. This is related to the appearance of the additional so-called pump–dump channel, which yields ground state iodine. The assignment of the inner ring in the CH₃ images to a pump–dump channel is based on energetic considerations as well as on the analysis of the angular distributions of the CH₃ fragments. For this kind of process, if the counterpart fragment has no internal energy, the maximum kinetic energy release (KER) of the CH₃ fragments can be calculated as $\text{KER} = (E_{\text{pump}} - D_0 - E_{\text{dump}}) \cdot (m_{\text{I}}/m_{\text{CH}_3\text{I}})$, where D_0 is the dissociation energy of the molecule, E_{pump} and E_{dump} are the energies of the pump and control laser pulses, respectively, and m_{I} and $m_{\text{CH}_3\text{I}}$ are masses. The calculated value of 1.97 eV for the 201.2 nm pump and 804 nm probe is consistent with the measured value of 1.95 eV, within the energy resolution of the system, of about 50 meV for this region. Parallel anisotropy of the pump–dump ring shows that the dump process is produced with conservation of the projection of the total angular momentum over the internuclear axis of the pseudo-diatomic CH₃I molecule ($\Delta Q = 0$). Taking this into account, as well as the fact that the final state has been found to correlate with $I(^2P_{3/2})$, and considering that only a few states are near resonance from 3R_1 with a 800 nm photon, it is deduced that dumping carries population to the 3Q_1 surface. Therefore, the new ring that appears when the NIR control laser is applied is assigned to

photodissociation through the 3Q_1 dissociative surface after absorption of a pump photon and subsequent dump from the 3R_1 Rydberg state by the control laser, yielding $\text{CH}_3(v=0)$ and ground state $\text{I}(^2P_{3/2})$.

To rationalize the results that show a lowered lifetime for the photodissociation under the effect of a strong NIR field, two effects have to be considered. The first one is DSS; as it has been shown in the Results section, the control pulse shifts the transition to the 3R_1 state towards higher energies. It is likely that this alters the overlap between the wavefunction in the bound state and the dissociative continuum 3A_1 state and consequently the probability of predissociation varies. This would produce a modification of the excited state lifetime.

The second effect that can change the lifetime is the presence of the two new channels opened due to the application of the control laser pulse: the pump–dump channel, which brings population from the 3R_1 state to the dissociative 3Q_1 state, and the dissociative ionization channel after two-color ionization of the excited CH_3I molecule. In order to determine quantitatively the variation of the lifetime that this second mechanism would produce, a simple kinetic model, neglecting coherence effects, has been applied. In the model, it will be considered that, after absorption of a pump photon, population in the 3R_1 state undergoes photodissociation by three different channels. The first one is the well known predissociation, after conical intersection to the 3A_1 surface, that has a lifetime of 1.5 ps. The others, pump–dump and dissociative ionization, are opened due to the presence of the control laser. The depopulation of the Rydberg state would proceed as follows:

$$\frac{dP}{dt} = -(k_{\text{CI}} + k_{\text{dump}} + k_{\text{DI}})P$$

where k_{CI} , k_{dump} and k_{DI} are the rate coefficients representing the probability of the conical intersection, pump–dump and dissociative ionization channels, respectively. The excited state lifetime when all channels are open is, therefore, $\tau = 1/k$, with $k = k_{\text{CI}} + k_{\text{dump}} + k_{\text{DI}}$. Since both k_{dump} and k_{DI} are dependent on the control laser intensity, the lifetime can be user-tuned, always to shorter values than the field-free lifetime.

The experiment can be carried out in field-free conditions, for which $k_{\text{CI}} = 1/\tau_{\text{CI}}$ with $\tau_{\text{CI}} = 1.5$ ps, since only the conical intersection dissociation channel is open. Contrarily, k_{dump} and k_{DI} are intensity dependent, and it is not possible to experimentally isolate the corresponding processes. It is possible, however, to estimate them for a given intensity through the analysis of the measured kinetic energy distributions (for asymptotic pump–probe delay times). This allows quantification of the population branching into the three channels, since the corresponding CH_3 fragments appear with different kinetic energies, and the final branching ratio can be extracted through partial integration. By assuming that the rate coefficients (k) of each channel are proportional to the magnitude of the signal, and taking the known $k_{\text{CI}} = 1/\tau_{\text{CI}}$ as a reference, k_{dump} and k_{DI} can be calculated for a given intensity.

In the absence of other effects, this strategy would allow the prediction of the measured lifetime τ simply by inspection of the asymptotic image. Indeed, a good agreement is found, with 1.07 ± 0.07 , 0.85 ± 0.06 and 0.65 ± 0.04 ps experimental lifetimes obtained at 0.18, 0.46 and 0.55 TW cm^{-2} control laser intensities compatible within errors with the predicted 1.1, 0.8 and 0.6 ps lifetimes. This result suggests that the first mechanism initially proposed for the modification of the lifetime through DSS has a negligible effect in this case, and can therefore be

neglected. This is not entirely surprising if the shape of the molecular wave function in the vibrationless level of the excited CH_3I molecule is considered. Indeed, the region of the conical intersection is situated near the maximum of the wave function amplitude, and calculations²⁷ show that a very large Stark shift would be required in order to alter significantly its overlap with the dissociative continuum function in the repulsive state.

The situation would be different for a vibrational level wave function with a steeper slope along the reaction coordinate near the conical intersection. In this case, moderate Stark shift could have a stronger influence on the coupling. A possible candidate could be the $\nu_3 = 1$ level (C–I stretching mode) of the 3R_1 state for the CH_3I molecule.

5 Conclusions

In this work, it has been demonstrated how strong NIR laser pulses can be used as a tool to control photodissociation dynamics of CH_3I at the origin of the B absorption band. The magnitude of the dynamic Stark shift (DSS) of the 3R_1 Rydberg state produced by a NIR strong laser pulse has been measured for different control laser intensities by quantifying the pump wavelength retuning needed to recover resonance conditions, altered by the control field. The strategy of applying a moderately strong control laser field near the temporal overlap with the pump pulse has been shown to dramatically alter some of the properties of the process. In particular, the branching ratio between the channels yielding $\text{I}(^2P_{3/2})$ and $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ has been quantified for different intensity control laser pulses. It has been found that the production of $\text{I}(^2P_{3/2})$, negligible in field-free conditions, increases with control laser intensity. This is due to the presence of a pump–dump channel that yields $\text{I}(^2P_{3/2})$. As a final important result, the lifetime of the excited state is dramatically reduced with moderate control laser intensities. Based on the predictions of a simple kinetic model, we believe that the lifetime change is not mainly due to DSS, but to the simultaneous occurrence of additional channels in the presence of the control field. Strategies for the optimization of the contrast obtained for the DSS-related effects have been suggested.

Acknowledgements

M. E. C. acknowledges financial support from Spanish MECD through a FPU fellowship. V. L. is grateful for financial support from the JAE-DOC program of CSIC. This work has been financed by the Spanish MICINN through Grant No. CTQ2008-02578, the Consolider program “Science and Applications of Ultrafast Ultraintense Lasers”, Grant No. CSD2007-00013, and by the European Union ITN network “Ultrafast control of quantum systems by strong laser fields-FAST-QUAST” (Grant No. PITN-GA- 2008-214962). This research has been performed within the Unidad Asociada “Química Física Molecular” between Departamento de Química Física of UCM and CSIC. The facilities provided by the Centro de Láseres Ultrarrápidos (UCM) are gratefully acknowledged.

References

- 1 C. Brif, R. Chakrabarti and H. Rabitz, *New J. Phys.*, 2010, **12**, 075008.
- 2 R. S. Judson and H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**, 1500.

- 3 A. P. Peirce, M. A. Dahleh and H. Rabitz, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, **37**, 4950.
- 4 R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni and D. J. Tannor, *Chem. Phys.*, 1989, **139**, 201.
- 5 P. Brumer and M. Shapiro, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **126**, 541.
- 6 M. Shapiro, J. W. Hepburn and P. Brumer, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **149**, 451.
- 7 D. J. Tannor and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 5013.
- 8 D. J. Tannor, R. Kosloff and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 5805.
- 9 U. Gaubatz, P. Rudecki, M. Becker, S. Schiemann, M. Külz and K. Bergmann, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **149**, 463.
- 10 G. G. Balint-Kurti, S. Zou and A. Brown, *Adv. Chem. Phys.*, 2008, **138**, 43.
- 11 T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser and G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**, 3753.
- 12 E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu and A. H. Zewail, *Nature*, 1992, **355**, 66.
- 13 J. L. Herek, A. Materny and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **228**, 15.
- 14 G. Zgrablić, A. M. Novello and F. Parmigiani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 955.
- 15 H. Chen, V. Tagliamonti and G. N. Gibson, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**, 193002.
- 16 B. J. Sussman, D. Townsend, M. Y. Ivanov and A. Stolow, *Science*, 2006, **314**, 278.
- 17 B. J. Sussman, M. Y. Ivanov and A. Stolow, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2005, **71**, 051401.
- 18 A. García-Vela, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 1941.
- 19 G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, G. A. Amaral, R. de Nalda and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 234313.
- 20 G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 074303.
- 21 A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 4758.
- 22 A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 832.
- 23 R. de Nalda, J. Durá, A. García-Vela, J. G. Izquierdo, J. González-Vázquez and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 244309.
- 24 A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **68**, 3477.
- 25 G. A. Garcia, L. Nahon and I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 4989.
- 26 B. J. Sussman, *Am. J. Phys.*, 2011, **79**, 477.
- 27 G. Balerdi, M. E. Corrales, G. Gitzinger, J. González-Vázquez, I. R. Solá, V. Lorient, R. de Nalda and L. Bañares, EPJ Web of Conferences, 2013, **41**, 02035.
- 28 A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann and R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 044303.

CAPÍTULO 5:

CONCLUSIONES

En esta Tesis Doctoral se ha abordado el estudio de procesos dinámicos ultrarrápidos en sistemas moleculares, en particular reacciones fotoiniadas de ruptura molecular en fragmentos neutros o iónicos. Para este estudio se ha empleado una metodología experimental consistente en la generación de haces moleculares y detección de imágenes de partículas cargadas (iones o fotoelectrones) en configuración de cartografía de velocidades. Las fuentes de radiación empleadas han sido sistemas láser de femtosegundos capaces de generar pulsos ultracortos y de elevada intensidad en distintas regiones espectrales.

En lo referente a los desarrollos instrumentales se ha puesto a punto un dispositivo para la generación de pulsos láser de picosegundos a partir de los pulsos de femtosegundos producidos por el sistema láser. Dicho dispositivo consta de un par de redes de difracción recubiertas en oro que alargan temporalmente el pulso de salida del amplificador regenerativo, centrado a 804 nm. Además, para la caracterización temporal y espacial de estos pulsos se ha desarrollado durante esta Tesis una metodología basada en barrido de *trino* (*chirp-scan*).

Experimentalmente, se ha llevado a cabo un estudio de procesos derivados de la interacción radiación-molécula con valores de intensidad de los pulsos láser empleados que van aumentando progresivamente hasta situarse cercanos a los de los campos intramoleculares. Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo de Tesis Doctoral es obtener de este modo una visión amplia de los procesos que van apareciendo en las moléculas al pasar de las intensidades que sólo constituyen una pequeña perturbación al sistema hasta las que son capaces de *vestir* los estados o producir fenómenos de campo fuerte como la ionización múltiple o explosión coulombiana.

Presentamos las Conclusiones en orden creciente respecto a las intensidades de los pulsos láser empleados en los correspondientes experimentos.

- A valores de intensidad de los pulsos láser moderados ($\approx 10^6$ W/cm²) se han estudiado procesos de fotodisociación molecular. Concretamente, se ha llevado a cabo un estudio sobre la influencia de la estructura química del radical alquilo sobre el tiempo de fotodisociación del enlace carbono-yodo (C-I), las distribuciones de energía interna y el rendimiento cuántico de diversos yoduros de alquilo, RI, donde R es el radical alquílico. Para ello, se ha combinado la utilización de pulsos láser de femtosegundos, con esquemas de bombeo (excitación) y sonda (ionización), con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones. Los cambios en la dinámica de fotodisociación como consecuencia de los cambios estructurales en la molécula se han seguido por medio de la detección de los fragmentos yodo libres, $I(^2P_{3/2})$ y $I(^2P_{1/2})$, por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1). Estos fragmentos atómicos proceden de la disociación de las moléculas RI, donde R presenta estructuras cada vez más complejas (lineales o ramificadas). Se ha visto cómo la interacción entre el modo vibracional de tensión de enlace C-I asociado a la coordenada de reacción y el resto de grados de libertad de la molécula asociados a la estructura del radical, permite modificar el tiempo de ruptura del enlace C-I y el rendimiento cuántico relativo de los diferentes productos de reacción. Los resultados

experimentales han sido interpretados por medio de cálculos de trayectorias clásicas de dimensionalidad completa denominados *on-the-fly* (*sobre la marcha*), al calcularse la energía y los gradientes en cada paso de la trayectoria por métodos *ab initio*. Los cálculos han sido realizados por el Dr. Jesús González Vázquez.

- Con intensidades de radiación elevadas, se ha demostrado cómo pulsos láser en la región espectral del infrarrojo cercano pueden utilizarse como herramienta para controlar la dinámica de predisociación del yoduro de metilo (CH_3I) en la segunda banda de absorción, la banda *B*, centrada a 201.2 nm. En este caso, se ha sofisticado la metodología, puesto que a los experimentos basados en esquemas de bombeo y sonda se ha añadido la presencia de un tercer láser intenso que modifica la dinámica del proceso. La detección se ha realizado igualmente a través de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones. Las variaciones en la dinámica de predisociación se han seguido por medio de la detección de los fragmentos libres CH_3 procedentes de la disociación por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1).
- Por aplicación de pulsos láser en el infrarrojo de alta intensidad ($5\text{-}6 \text{ TW}/\text{cm}^2$) se ha logrado desplazar por efecto Stark dinámico el estado 3R_1 Rydberg de la banda *B*, de forma que se ha podido ejercer un control sobre la capacidad de la molécula para absorber luz y promocionar a dicho estado (espectro de absorción). La magnitud del desplazamiento ha sido cuantificada para diferentes intensidades del pulso láser de control, determinando cuánto se tiene que resintonizar la longitud de onda del láser de bombeo para recuperar las condiciones de resonancia. Cuando la intensidad del láser de control ($<1 \text{ TW}/\text{cm}^2$) no es suficiente para producir desplazamiento Stark del estado Rydberg, se han conseguido alterar de manera significativa muchas de las propiedades del proceso predisociativo solapando temporalmente el láser de control al del bombeo. Estrategias *pump-dump* han permitido controlar el tiempo de predisociación (tiempo de vida) de la molécula y el rendimiento cuántico relativo de los diferentes productos de reacción. Concretamente, la relación entre los canales que correlacionan con la formación de yodo en estado espín-órbita fundamental y yodo en estado espín-órbita excitado ha sido cuantificada para diferentes intensidades del pulso láser de control. Se ha encontrado que la producción de yodo en el estado fundamental, despreciable en condiciones experimentales libres de campo de control, aumenta con la intensidad del láser de 804 nm. Esto es debido a la presencia de un canal *pump-dump* que correlaciona con la formación de yodo fundamental. Como resultado importante, el tiempo de predisociación del estado excitado se ha visto dramáticamente reducido por la aplicación del pulso láser de control. Basándonos en las predicciones obtenidas mediante el desarrollo de un modelo cinético, se ha demostrado que el cambio en los tiempos de vida no es atribuible a efecto Stark dinámico, sino a la apertura de nuevos canales (*pump-dump* y ionización multifotónica inducida por el pulso de control).
- Se ha estudiado también el efecto de la interacción de radiación láser de intensidades más elevadas ($10\text{-}60 \text{ TW}/\text{cm}^2$) con el sistema molecular elegido. En este sentido, se han realizado experimentos en los que se ha irradiado la molécula CH_3I con pulsos

láser centrados a 804 nm de diferentes intensidades, detectando imágenes de los fragmentos generados. A partir de un umbral de energía determinado, estimado en 10 TW/cm^2 , predominan los procesos de explosión coulombiana, en los que la molécula de partida se fragmenta siguiendo el siguiente esquema: $\text{CH}_3\text{I}^{n+} \rightarrow \text{CH}_3^{p+} + \text{I}^{q+}$, siendo $n=p+q$, donde p y q son las cargas de los fragmentos iónicos generados. Se han detectado diferentes canales (p,q) de explosión coulombiana en función de la intensidad del láser empleado, observándose canales de m creciente para intensidades mayores. Las distribuciones de energía cinética obtenidas muestran que la energía de los fragmentos metilo y yodo es significativamente inferior a la que se esperaría considerando puramente las fuerzas repulsivas coulombianas para todos los canales estudiados. Estos resultados experimentales han sido racionalizados haciendo uso de cálculos de paquetes de ondas en una dimensión sobre curvas de energía potencial *ab initio* de las especies múltiplemente cargadas, realizados por el Dr. Jesús González Vázquez. Estos cálculos revelan la existencia de una barrera de energía potencial debido a la existencia de un mínimo enlazante en la curva de energía potencial de la especie CH_3I^{2+} y de una fuerte estabilización respecto a la repulsión coulombiana pura para las especies altamente cargadas CH_3I^{n+} ($n = 3, 4$), que justificaría las discrepancias energéticas observadas.

Summary

Structural effects and laser control on ultrafast molecular dynamics

M^a Eugenia Corrales Castellanos

Dpto. Química Física I. Universidad Complutense de Madrid

Supervised by:

Luis Bañares Morcillo

Dpto. Química Física I. Universidad Complutense de Madrid

Rebeca de Nalda Mínguez

Instituto Química Física Rocasolano. CSIC

1. Introduction

Breaking and forming of chemical bonds and energy flow in molecules are at the very heart of Chemistry. The experimental observation of chemical transformation in real time is the focus of Femtochemistry, which utilizes ultrashort laser pulses to diagnose the time evolution of a chemical reaction [41], [45]. The research activity proposed in the present Thesis is focused on the dynamics of molecular photodissociation. We have carried out femtosecond pump-probe experiments in combination with the velocity map imaging (VMI) technique using resonant multiphoton ionization (REMPI) of the product fragments, including the use of photoelectron spectroscopy. In these experiments, we have been able to obtain a deep insight into the energetics and dynamics of fragmentation, including bond strengths, the distribution of available energy between translational and internal modes of the products, and the identities of the electronic states through which the dissociation proceeds. Moreover, the dynamical studies extend to the field of control of molecular processes and to the strong field-matter interaction, including Coulomb explosion phenomena in molecules.

2. Goals

The aim of the Thesis is the experimental study of the dynamics and control of photodissociation of molecules, and strong field phenomena, through the use of femtosecond laser pulses and charged particle imaging techniques. The project is divided in three main parts:

Strong field phenomena: In the first part, we investigate the interaction of molecules with strong laser fields, specifically we have studied experimentally and supported theoretically the Coulomb explosion of methyl iodide (CH_3I) in an intense ($10\text{--}100\text{ TWcm}^{-2}$), ultrashort (50 fs) and non resonant (804 nm) laser. The aim of this work was to verify the existing models and to rationalize the experimental results by using wavepacket calculations on *ab initio* potential energy curves of the multiply charged parent molecule.

Femtosecond photodissociation of alkyl iodides: In this part, the aim was to demonstrate the role of the dynamics associated with key structural changes in the molecule to influence reactivity in terms of reaction times in photodissociation. In a series of molecules containing the same reaction coordinate but different extended structures, we have shown a correlation between the reaction (bond cleavage) time and the dynamics associated with the chemical structure of the molecule. Specifically, we have examined a series of alkyl iodide (RI) molecules sharing the same carbon–iodine (C–I) reaction coordinate but with different alkyl radical chain R, which makes the molecule either “linear” (unbranched) or branched. The linear molecules studied are CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$, and those branched are *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ and *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$.

Control of photoinitiated molecular processes by strong laser fields: Control of photochemistry has been demonstrated recently by means of the so-called Dynamic Stark

Control (DSC) [17]. DSC uses non-resonant laser fields to dynamically modify the potential energy landscape during the course of a photochemical reaction. The Stark effect is responsible for shifts in the potential energy surfaces, thus enhancing or inhibiting specific reaction channels. In this third part of the Thesis, we have applied DSC using an intense (5.5 TW/cm^2 , 4 ps pulse duration), and nonresonant (804 nm) laser field to inhibit the predissociation dynamics of CH_3I at the origin of the second absorption band, *B*-band. Moreover, using lower IR intensities, which allows the electronic predissociation process to take place, we have been able to control the predissociation lifetime and the product branching ratio by inducing pump-dump and multiphoton processes in the molecule.

3. Methodology

Strong field phenomena: The Coulomb explosion of CH_3I in an intense ($\sim 10\text{-}100 \text{ TW/cm}^2$), ultrashort (50 fs) and non-resonant (centered around 804 nm) laser field has been studied experimentally and theoretically. Coulomb explosion occurs when the electric field associated with the laser pulse is strong enough to remove several electrons, causing the components of the molecule to become highly charged. When the repulsive energy of like charges overcomes the total cohesive energy, the molecule disintegrates into multiple charged fragments: $\text{CH}_3\text{I}^{n+} \rightarrow \text{CH}_3^{p+} + \text{I}^{q+}$. The notation (p,q) is used to represent the two-body dissociation channels. Singly and multiply-charged methyl and iodine fragment ions have been measured using the velocity map imaging (VMI) technique and the kinetic energy distributions (KER) of the products from different Coulomb explosion channels, such as I^{q+} ($q \leq 3$) and CH_3^{p+} ($p=1$), have been recorded. We have also obtained the angular distribution of the methyl and iodine ions. To estimate laser pulse intensities, we have followed the procedure described in ref. [136]. The experimental results have been rationalized by 1D wave packet calculations on the *ab initio* potential energy curves (PEC) obtained using the CASSCF methodology for the different singly and multiply-charged parent ions as a function of the C-I bond distance. The calculations were carried out by Dr. Jesús González Vázquez from Universidad Autónoma de Madrid.

Femtosecond photodissociation of alkyl iodides: The effect of the structure of the radical on the non-adiabatic dynamics of several alkyl iodides has been studied by using femtosecond laser pulses and VMI. The experience gained in previous femtosecond studies on CH_3I in the *A*-band has been used to carry out a comprehensive study of the time-resolved photodissociation dynamics of the RI family, where $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$. Three optically active excited states, the 3Q_1 , 3Q_0 and 1Q_1 in Mulliken's notation, compose the *A* band in the alkyl iodides. The initial excitation leaves the parent molecule predominantly in the 3Q_0 state, which corresponds to a parallel transition and adiabatically correlates with $\text{I}^*(^2P_{1/2}) + \text{R}$. The two other transitions to the 3Q_1 and 1Q_1 states are perpendicular and these states correlate adiabatically with $\text{I}(^2P_{3/2}) + \text{CH}_3$. It is well established for the photodissociation of alkyl iodides in the maximum of the *A* band that the ground state $\text{I}(^2P_{3/2})$ fragments observed in the experiments are the result of a non adiabatic transition at the conical intersection between the 3Q_0 and 1Q_1 states [123], [184].

The effect of the size and structure of the R radical has been studied by measuring the reaction times of the different channels upon excitation to the A-band (268 nm) and resonant ionization probing of the I/I* atoms (via 2+1 REMPI at 304.5 nm). In addition, photoelectron imaging has been employed as a complementary technique to get information about the quantum yields for the I/I* channels. On-the-fly full-dimension classical trajectory calculations have been carried out for all molecules starting at the Franck-Condon region of the 3Q_0 potential energy surface calculated at the CASSCF level of theory, and once at the conical intersection with the 1Q_1 surface, a crossing is forced, so that the trajectories end in the $I(^2P_{3/2}) + CH_3$ asymptote. These calculations, which were performed by Dr. Jesús González Vázquez from Universidad Autónoma de Madrid, support the experimental evidence and provide insights into the microscopic dynamical mechanism which explains the structural effects on the dynamics of photodissociation.

Control of photoinitiated molecular processes by strong laser fields: We have carried out experiments with strong laser fields to induce dynamic Stark effect to control the photochemistry of CH_3I at the origin of the second absorption band, the B band. This band consists of a discrete set of lifetime-broadened peaks that correspond to different vibrational levels of the Rydberg 3R_1 state. Electronically, this bound state is of Rydberg character but is crossed by a valence dissociative state at a point near the bottom of the potential well. Therefore, it undergoes predissociation yielding mostly $CH_3 + I(^2P_{1/2})$. For this purpose, three laser pulses have been used: an IR control pulse (with selected pulse width) to create the Stark field, the excitation or pump pulse (200 nm for B-band excitation in CH_3I), and the 333.5 nm probe laser pulse to REMPI ionize the CH_3 fragments. The effect of the control pulse by dynamic Stark effect on the potential energy surfaces has been probed by measuring the effect on the absorption spectrum. Moreover, the lifetime and I/I* branching ratios (quantum yields) of the electronic predissociation of CH_3I in the vibrational ground state of the B band have been experimentally measured in our group. The origin of the B-band in CH_3I is accessed by a pump laser photon of about 200 nm. Nevertheless, the existence of a one-photon (800 nm) resonance between the B-band and the A-band has induced population transfer down to the 3Q_1 state of the A-band from the origin of the B-band initially populated by the 200 nm pump laser (dump process), yielding $CH_3 + I(^2P_{3/2})$. We have investigated the possibility of lifetime and quantum yield control in the photodissociation of CH_3I by means of the strong laser field. The control is exerted mainly by the intensity of the strong field pulse as the main control parameter.

4. Results and discussion

Strong field phenomena: As has been shown in the methodology, Coulomb explosion in CH_3I proceeds through the channels (p,q) described by $CH_3I^{n+} \rightarrow CH_3^{p+} + I^{q+}$ ($n=p+q$). The Coulomb explosion energy of $CH_3^{p+}I^{q+}$ is redistributed into the fragments as:

$$E_{COUL}(CH_3^{p+}) = \frac{m_I}{m_{CH_3} + m_I} \frac{pqe^2}{4\pi\epsilon_0 R_e} \quad (1)$$

$$E_{COUL}(I^{q+}) = \frac{m_{CH_3}}{m_{CH_3} + m_I} \frac{pqe^2}{4\pi\epsilon_0 R_e} \quad (2)$$

where p, q and m_I, m_{CH_3} are the charges and the masses of the two fragments, respectively, R_e is the equilibrium C-I internuclear distance of CH_3I (2.14 Å), ϵ_0 is the permittivity of vacuum, and e is the electron charge.

The KERs of the two fragments CH_3^{p+} and I^{q+} have a relationship from the momentum conservation as follows:

$$\frac{KER(I^{q+})}{KER(CH_3^{p+})} = \frac{m(CH_3^{p+})}{m(I^{q+})} \quad (3)$$

In the present work, three distinct laser intensity regions, 10, 30, and 60 TW cm⁻², have been selected to study the (1, 1), (1, 2), and (1, 3) Coulomb explosion channels, respectively. Ion images have been recorded using the velocity map imaging (VMI) technique for different singly and multiply charged ion fragments, CH_3^p ($p = 1$) and I^{q+} ($q \leq 3$), arising from different Coulomb explosion channels. All of them were found to be anisotropic and peaking along the laser polarization direction. The center-of-mass (CM) total kinetic energy distribution of each fragment can be extracted from the angular integration of the images. In general, the observed peaks in the KER for the different channels appear at significantly lower energies than those corresponding to a pure Coulomb repulsive force, previously calculated using equations (1,2).

Femtosecond photodissociation of alkyl iodides: Our interest here is to study the influence of the size and structure of the alkyl group on the photodissociation dynamics of a series of alkyl iodides, by looking at the fragment recoil translational energy and angular distributions, and the clocking times of the different reactive channels.

Firstly, asymptotic (long pump-probe time delay) iodine images were measured for the different alkyl iodides studied. Two rings are clearly distinguished for CH_3I , C_2H_5I and $n-C_3H_7I$ corresponding to the reactive channels correlating with $I^*(^2P_{1/2})+R$ and $I(^2P_{3/2})+R$. However, broad features are observed for $i-C_3H_7I$ and $t-C_4H_9I$, which already suggest distinct photodissociation dynamics when branched hydrocarbon chains are introduced in the molecule. The changes observed in the asymptotic images and thus on the fragment kinetic energy distributions reflect the increasing importance of size and structure of the radical on the photodissociation dynamics. As the size of the radical increases, more energy is distributed into the internal degrees of freedom of the radical and less energy is released as translational energy of the fragments. The size and structure of the radical also influence the quantum yield of $I^*(^2P_{1/2})$ atoms, defined as $\Phi^* = [I^*]/([I] + [I^*])$, measured by time-resolved photoelectron imaging spectroscopy, and a substantial decrease of this magnitude is observed as the radical increases in size. This reflects a strong influence of the radical size on the dynamics through the non adiabatic crossing mentioned above.

The C–I bond cleavage (clocking) times in the series of molecules are measured by monitoring the evolution of the intensity of the iodine fragment rings in the images as a function of time. For the reaction channel yielding ground state $I(^2P_{3/2})$ a smooth monotonic increase of the reaction times is observed for the series CH_3I , C_2H_5I , $n-C_3H_7I$ and $n-C_4H_9I$, but this tendency is altered for $i-C_3H_7I$ and $t-C_4H_9I$, where shorter reaction times are observed. Thus, the branched molecules, showing a lower fraction of the available energy released as internal energy of the radical fragment, also show a faster reaction time.

Control of photoinitiated molecular processes by strong laser fields: The lifetime and quantum yields of the electronic predissociation of CH_3I in several vibrational states of the *B* band have been experimentally determined in our group. Upon excitation at 201.2 nm, the molecule accesses the ground vibrational level of the 3R_1 Rydberg state, from which it dissociates in about 1.5 ps in a process believed to be due to the crossing with the $4E$ valence dissociative state, yielding exclusively $CH_3 + I(^2P_{1/2})$. In refs [127], [128], we gave a detailed account of the nature of the energy channeling in this process (vibrational, translational, spin orbit). In those works, it was shown that the CH_3 product, both in the vibrational ground state ($v=0$) and with vibrational excitation into the symmetric stretch mode ($v_1=1$), could be detected through a (2+1) resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) scheme and only in coincidence with spin-orbit excited iodine atoms $I(^2P_{1/2})$ if excitation is to the vibrationless Rydberg 3R_1 state.

In the current work, the effect of the control pulse by DSC on the potential energy surfaces has been probed by measuring the product branching ratios and the effect on the reaction times and lifetimes. The first important result is that *B* band dissociation of CH_3I as such is suppressed when a strong, several picoseconds, IR pulse is present and the pump laser wavelength is set at the resonance between the undressed states. This means that the IR pulse makes the system transparent to an otherwise strongly absorbed radiation. The absorption process can be recovered by retuning the pump laser wavelength to the dressed resonance, which is now found at a shorter wavelength. Measurement of the pump wavelength shift required to recover the resonance has allowed us to perform a direct calibration of the dynamic Stark effect in this system. Moreover, after retuning the pump wavelength, a new channel appears, yielding mostly $CH_3 + I(^2P_{3/2})$ with a specific energy release, which we attribute to stimulated population transfer down to the valence dissociative states of the *A* band in a pump-dump process and later dissociation through the 3Q_1 potential energy surface, which correlates with $CH_3 + I(^2P_{3/2})$.

In order to measure directly the effect of the presence of the control laser field on the lifetime of the vibrationless excited 3R_1 state, a delay scan of the 333.5 nm REMPI probe pulse with respect to the pump pulse, in the presence of the control laser field, was carried out. Different low control laser intensities (0.18, 0.46 and 0.55 TWcm⁻²) were used to investigate its influence on predissociation dynamics. These intensities do not significantly shift the transition to the ground vibrational state of the Rydberg 3R_1 and no pump laser wavelength retuning is then required. As a second important result, the lifetimes for the pump–dump and $CH_3(v=0) + I(^2P_{1/2})$ predissociation channels for a given control intensity are compatible. Furthermore, a reduction of the lifetime with increasing control laser intensity can be observed (specifically, the lifetime measured for the band origin of this system has been found to

decrease by a factor of 2 for the control intensity of 0.55 TW cm^{-2}). It is important to note that, because of the presence of the new pump–dump channel, the $I^*(^2P_{1/2})$ quantum yield, Φ^* , is also modified. For standard, field-free conditions it has a value of 1. Since the pump–dump channel yields ground-state iodine, $I(^2P_{3/2})$, the global quantum yield is found to decrease as a function of laser intensity.

5. Conclusions

Strong field phenomena: Several Coulomb explosion channels have been detected for CH_3I exposed to an intense near infrared (NIR) femtosecond laser field. All of those were characterized by a highly anisotropic character and a kinetic energy that is lower than that expected from purely Coulombic repulsion energy at the equilibrium internuclear distance. This discrepancy between the expected kinetic energy release of charged fragments resulting from Coulomb explosion and the measured values has been reported previously in the literature (see, for instance, ref. [146]). These groups assume that Coulomb explosion does not take place at the internuclear distance of the neutral molecule, but rather at an elongated distance, thus reducing the available energy. In order to rationalize the experimental results, wavepacket propagations in reduced dimensionality were performed in this work (by Dr. Jesús González Vázquez from Universidad Autónoma de Madrid) for the different possible channels using *ab initio* potential energy curves. The calculations reveal the existence of a potential energy barrier due to a bound minimum in the potential energy curve of the CH_3I^{2+} species and a strong stabilization with respect to the pure Coulombic repulsion for the higher charged CH_3I^{n+} ($n = 3, 4$) species, especially in the Franck Condon region. We can conclude this is bound to cause a decrease in the available kinetic energy of the fragments.

Femtosecond photodissociation dynamics of alkyl iodides: The simultaneous measurement of kinetic energy distributions, quantum yields and reaction times in a series of alkyl iodides has provided a deep insight into the structural features that play a role in the dissociation of the C-I bond in these series of molecules. In order to rationalize the correlation between reaction time and energy release we have used a classical model described in ref. [185], concluding that the reaction times of the series of linear and branched molecules studied can be predicted simply by considering the molecular mass and the proportion of the available energy released into internal degrees of freedom of the radical R. This result for the branched molecules is to a good extent expected, considering the reduction in the energy release into the internal degrees of freedom of the branched radicals, in parallel with the reduction of reaction times, when compared to the linear molecules of the same size. This work shows how the capacity of the molecular radical to absorb available energy in the form of rotational or vibrational excitation very much depends on its structure and its configuration with respect to the recoiling atom that results from ultrafast photodissociation, and this capacity in turn has a direct effect on bond breaking times.

Control of photoinitiated molecular processes by strong laser fields: This work has shown that the application of an intense IR laser field during the process of UV absorption and

B-band predissociation in CH₃I can cause profound changes in some of the key aspects of the process. We can extract three main conclusions from this work:

- The intense laser field dresses the molecular system to the point where it can make it transparent at the wavelength of most intense absorption. The magnitude of the dynamic Stark shift (DSS) of the ³R₁ Rydberg state has been measured for different control laser intensities by quantifying the pump wavelength retuning required to recover resonance conditions, altered by the control field.
- The branching ratio between the channels yielding I and I* can be increased from 0 (without control laser) to a value that depends on the control laser intensity.
- Control over ³R₁ Rydberg state lifetime has also been achieved. A significant reduction is observed even for low control laser intensities. Based on the predictions of a simple kinetic model, we believe that the lifetime change is not mainly due to DSS, but to the simultaneous occurrence of additional channels in the presence of the control field, particularly a pump-dump channel that transfers population to dissociative surfaces.

Resumen

Efectos estructurales y control láser de dinámicas moleculares ultrarrápidas

M^a Eugenia Corrales Castellanos

Dpto. Química Física I. Universidad Complutense de Madrid

Directores

Luis Bañares Morcillo

Dpto. Química Física I. Universidad Complutense de Madrid

Rebeca de Nalda Mínguez

Instituto Química Física Rocasolano. CSIC

1. Introducción

La ruptura y formación de enlaces químicos y el flujo de energía en moléculas constituyen el acto químico por excelencia. La observación en el laboratorio de los átomos en la molécula al vibrar, rotar y reaccionar químicamente permitió a finales de la década de los 1980, mediante el uso de pulsos láser de femtosegundos, medir la duración de una reacción y observar las efímeras especies químicas en tránsito desde los reactivos a los productos, dando lugar a la aparición de un nuevo campo de investigación en la Química denominado Femtoquímica [41], [45]. En esta Tesis Doctoral se han utilizado las técnicas experimentales de haces moleculares y cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones combinada con pulsos láser de femtosegundos. Con estas técnicas se ha abordado el estudio de la fotodisociación de varios sistemas moleculares (la familia de yoduros de alquilo, CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ y $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$) y el estudio de fenómenos que surgen por la presencia de campos láser intensos, como son la explosión coulombiana en la molécula de yoduro de metilo (CH_3I) y el control por efecto Stark dinámico de la reacción de predisociación electrónica del CH_3I en su segunda banda de absorción, o banda B.

2. Objetivos

La presente Tesis Doctoral se divide en tres secciones en las que se estudian diferentes procesos fotoquímicos derivados de la interacción radiación-materia. Los objetivos de cada sección se detallan a continuación:

Fenónemos de campo intenso: En la primera parte se han realizado experimentos de explosión coulombiana de la molécula de yoduro de metilo (CH_3I) utilizando pulsos láser no resonantes, ultracortos y de elevada intensidad. El objetivo fundamental de esta sección es descartar los modelos presentes en la literatura que se basan en un mecanismo de ionización secuencial para la descripción del proceso de explosión coulombiana. Para ello, los resultados experimentales han sido racionalizados por medio de cálculos *ab initio* de paquetes de onda en una dimensión, obteniendo las curvas de energía potencial de las especies múltiplemente cargadas.

Efectos estructurales en la dinámica de fotodisociación resuelta en tiempo de sistemas moleculares sencillos: En esta segunda parte se ha llevado a cabo un estudio sobre la influencia de la estructura química del radical alquilo en el tiempo de fotodisociación del enlace carbono-yodo (C-I), las distribuciones de energía interna y el rendimiento cuántico de diversos yoduros de alquilo, RI , donde R es el radical alquílico.

Control en régimen de campo fuerte de reacciones químicas fotoiniciadas: Los láseres ultracortos alcanzan fácilmente campos eléctricos del mismo orden que los campos asociados al sistema molecular, de tal forma que la presencia del pulso láser puede distorsionar las

superficies de energía potencial durante el transcurso de una reacción química, lo que se conoce como control por efecto Stark dinámico. La tercera parte de este trabajo tiene como objetivo demostrar como pulsos láser de infrarrojo cercano pueden ser utilizados como herramienta para controlar la dinámica de predissociación del yoduro de metilo (CH_3I) en la segunda banda de absorción, la banda *B*, centrada a 201.2 nm.

3. Metodología

Fenómenos de campo intenso: Se ha estudiado la explosión coulombiana del CH_3I utilizando pulsos laser de 50 fs, centrados a la longitud de onda de 804 nm y con intensidades comprendidas entre 10 y 60 TW/cm^2 . Cuando la molécula recibe una radiación de intensidad suficiente, puede sufrir la pérdida de varios electrones, quedando múltiplemente cargada. La densidad de carga positiva tiende a localizarse en torno a componentes de la molécula hasta que el potencial coulombiano supera el potencial del enlace entre dichos componentes y la molécula fragmenta. En el caso del yoduro de metilo, la explosión coulombiana puede esquematizarse como: $\text{CH}_3\text{I}^{n+} \rightarrow \text{CH}_3^{p+} + \text{I}^{q+}$, siendo $n=p+q$, donde p y q son las cargas de los fragmentos iónicos generados. Se han medido imágenes de iones metilo y yodo, CH_3^{p+} ($p=1$) y I^{q+} ($q \leq 3$), por el método de cartografía de velocidades para diferentes canales de ruptura (p, q) en función de la intensidad del láser empleado. Se han obtenido también las distribuciones angulares para dichos iones. Para estimar la intensidad del laser IR empleado se ha seguido el procedimiento descrito en la referencia [136]. Los resultados experimentales han sido racionalizados mediante cálculos *ab initio* de las curvas de energía potencial de las especies múltiplemente cargadas y de paquetes de onda en una dimensión, realizados por el Dr. Jesús González Vázquez.

Efectos estructurales en la dinámica de fotodisociación resuelta en tiempo de sistemas moleculares sencillos: Se ha estudiado la fotodisociación resuelta en tiempo de una serie de yoduros de alquilo, RI, que comparten la misma coordenada de reacción (ruptura del enlace C-I) pero presentan variaciones estructurales en la cadena alquílica R. Concretamente, se han estudiado moléculas con cadenas alquílicas “lineales” (sin cadenas laterales) como son los yoduros de metilo (CH_3I), etilo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$), *n*-propilo ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$) y *n*-butilo ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$), o con cadenas “ramificadas” (con cadenas laterales) como son los yoduros de *iso*-propilo ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$) y *tert*-butilo ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$). Para ello, se ha combinado la utilización de pulsos láser de femtosegundos, con esquemas de bombeo (excitación) y sonda (ionización) con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones.

La primera banda de absorción de la familia RI, conocida como banda A, se compone de tres estados accesibles por transiciones permitidas por dipolo, una paralela y mayoritaria 3Q_0 , que correlaciona adiabáticamente con la formación de $\text{I}^*(^2P_{1/2}) + \text{R}$, y dos perpendiculares, 3Q_1 y 1Q_1 , que correlacionan adiabáticamente con la formación de $\text{I}(^2P_{3/2}) + \text{R}$, pero cuya contribución en el espectro de absorción es minoritaria. De hecho, los fragmentos yodo en el estado espin-órbita fundamental que se detectan como producto de reacción $\text{I}(^2P_{3/2})$, no proceden de transiciones a dichos estados, sino de una transición no adiabática en la intersección cónica entre los estados 3Q_0 y 1Q_1 .

Los cambios en la dinámica de fotodisociación como consecuencia de los cambios estructurales en la molécula se han seguido por medio de la detección de los fragmentos libres $I(^2P_{3/2})$ o $I^*(^2P_{1/2})$, procedentes de la disociación de las moléculas RI, por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1). Además, se han medido imágenes de fotoelectrones para obtener los rendimientos cuánticos para los canales I/I^* . Los resultados experimentales han sido interpretados por medio de cálculos de trayectorias clásicas de dimensionalidad completa denominados *on-the-fly*, al calcularse la energía y los gradientes en cada paso de la trayectoria por métodos *ab initio*, realizados por el Dr. Jesús González Vázquez.

Control en régimen de campo fuerte de reacciones químicas fotoiniciadas: En esta sección se estudian diferentes estrategias para controlar la dinámica de predisociación electrónica del CH_3I en el nivel vibracional fundamental del estado Rydberg que conforma la segunda banda de absorción, denominada banda *B*. El espectro de absorción de la banda *B* se caracteriza por líneas de absorción relativamente estrechas propias de los distintos niveles vibracionales del estado electrónico de Rydberg 3R_1 , que son poblados tras la absorción de un fotón en torno a 200 nm. A partir de aquí puede producirse la predisociación electrónica por la transición a estados electrónicos repulsivos en la coordenada C-I pertenecientes a la banda *A*, generando CH_3 en distintos estados vibracionales y yodo en estado espín-órbita excitado $I^*(^2P_{1/2})$. En esta parte del trabajo se han utilizado pulsos láser de femtosegundos, con esquemas de bombeo (excitación), sonda (ionización) y control (modificación de la dinámica) en combinación con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones. Las variaciones en la dinámica de predisociación se han seguido por medio de la detección de los fragmentos libres CH_3 procedentes de la disociación por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1).

4. Resultados y discusión

Fenómenos de campo intenso: El proceso de explosión coulombiana en el caso del yoduro de metilo puede esquematizarse como: $CH_3I^{n+} \rightarrow CH_3^{p+} + I^{q+}$ siendo $n=p+q$, donde p y q son las cargas de los fragmentos iónicos generados. Para calcular la energía con la que serán eyectados los fragmentos CH_3^{p+} y I^{q+} hay que multiplicar el potencial repulsivo de Coulomb por el factor de masas correspondiente, según:

$$E_{COUL}(CH_3^{p+}) = \frac{m_I}{m_{CH_3} + m_I} \frac{pqe^2}{4\pi\epsilon_0 R_e} \quad (1)$$

$$E_{COUL}(I^{q+}) = \frac{m_{CH_3}}{m_{CH_3} + m_I} \frac{pqe^2}{4\pi\epsilon_0 R_e} \quad (2)$$

donde p, q y m_I, m_{CH_3} son las cargas y las masas de los dos fragmentos, respectivamente, R_e es la distancia internuclear C-I de equilibrio del CH_3I (2.14 Å), ϵ_0 es la constante de permitividad en el vacío, y e es la carga del electrón.

Las energías de los fragmentos CH_3^{p+} y I^{q+} pueden relacionarse entre sí por conservación del momento, según:

$$\frac{KER(I^{q+})}{KER(CH_3^{p+})} = \frac{m(CH_3^{p+})}{m(I^{q+})} \quad (3)$$

En este trabajo se han medido imágenes de iones CH_3^{p+} ($p = 1$) y I^{q+} ($q \leq 3$) procedentes de diferentes canales de ruptura obtenidos al irradiar la molécula con diferentes intensidades del láser de 804 nm. Concretamente, se han medido tres valores de intensidad creciente 10, 30 y 60 TW/cm², en los que dominan los canales (1,1), (1,2) y (1,3), respectivamente. En todas las distribuciones de energía cinética obtenidas a partir de las imágenes, se observa que la energía de los fragmentos metilo y yodo es significativamente inferior a la que se esperaría considerando puramente las fuerzas repulsivas coulombianas, que pueden calcularse a partir de las ecuaciones (1) y (2).

Efectos estructurales en la dinámica de fotodisociación resuelta en tiempo de sistemas moleculares sencillos: Nuestro interés aquí radica en el estudio de la influencia del tamaño y estructura del grupo alquílico en la dinámica de fotodisociación de una serie de yoduros de alquilo, mediante la observación de las distribuciones de energía cinética de los fragmentos, las distribuciones angulares y los tiempos de disociación de los diferentes canales.

Se han medido imágenes de yodo para un tiempo de retraso entre el láser de excitación e ionización asintótico, una vez que la reacción ha concluido completamente y el radical R y el átomo de I pueden ser considerados fragmentos libres. Para las moléculas más pequeñas (CH_3I , C_2H_5I y $n-C_3H_7I$) se distinguen dos anillos muy bien definidos indicando distribuciones de velocidad estrechas para el fragmento yodo. El anillo interno correlaciona con la formación de $I^*(^2P_{1/2})$, mientras que el anillo externo, mucho más débil, con la formación de $I(^2P_{3/2})$. Sin embargo, la imagen cambia drásticamente para las moléculas de mayor tamaño ($i-C_3H_7I$, $n-C_4H_9I$ y $t-C_4H_9I$), en las que sólo es posible apreciar un anillo ancho, que en principio puede ser atribuible a la formación de $I^*(^2P_{1/2})$, a la formación de $I^*(^2P_{3/2})$, o a una combinación de ambos canales.

Para caracterizar la naturaleza de los anillos en las moléculas de mayor tamaño, se han realizado medidas del rendimiento cuántico de los diferentes canales de disociación mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de fotoelectrones, revelando que para todas las moléculas ambos canales ($R + I(^2P_{3/2})$ y $R + I^*(^2P_{1/2})$) están abiertos, aunque no con la misma relación entre ellos.

El rendimiento cuántico Φ^* , definido como $\Phi^* = [I^*]/([I] + [I^*])$, para las moléculas lineales, decrece desde 0.79 para la molécula de CH_3I hasta 0.64 para la molécula de $n-C_4H_9I$. Sin embargo, para las moléculas ramificadas, la cantidad de yodo en estado espín-órbita fundamental generado es radicalmente menor, con valores de Φ^* de 0.20 y 0.19 para $i-C_3H_7I$ y $t-C_4H_9I$, respectivamente, lo que revela que para estos casos la mayor parte de las moléculas disocian a través del cruce no adiabático generando yodo en estado espín-órbita fundamental. Este resultado refleja la fuerte influencia de la estructura del radical en la dinámica a través del cruce no adiabático mencionado anteriormente.

La medida de los tiempos de ruptura del enlace C-I para la serie de moléculas estudiadas se ha llevado a cabo monitorizando la evolución de la intensidad de los anillos de las imágenes del fragmento yodo en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y

sonda. Los tiempos de reacción para ambos canales, $I(^2P_{3/2})$ o $I^*(^2P_{1/2})$, aumentan de manera constante según aumenta el tamaño del radical. La excepción a esta tendencia de comportamiento es para las moléculas ramificadas (*i*-C₃H₇I y *t*-C₄H₉I) al compararlas con las respectivas moléculas lineales (*n*-C₃H₇I y *n*-C₄H₉I). Para las moléculas ramificadas el tiempo de reacción es aproximadamente un 13% más corto. De este modo, las moléculas ramificadas, que mostraban un menor valor en la fracción de energía disponible convertida en energía interna del fragmento radical, también muestran tiempos de fotodisociación más rápidos. Los tiempos de reacción y de excitación de los modos de energía interna del radical parecen ser magnitudes fuertemente correlacionadas.

Control en régimen de campo fuerte de reacciones químicas fotoiniciadas: Las referencias [127], [128] recogen un minucioso estudio llevado a cabo en nuestro grupo de investigación de la dinámica de predisociación del CH₃I a través de la banda *B*. Por absorción de un fotón centrado a 201.2 nm la molécula accede al nivel vibracional fundamental del estado Rydberg 3R_1 , desde el que se produce la predisociación por el cruce con el estado electrónico repulsivo $4E$, que correlaciona con la formación de CH₃ + $I^*(^2P_{1/2})$, en un tiempo estimado de 1.5 ps. La caracterización del proceso se ha realizado mediante la detección de los fragmentos CH₃, ionizados mediante un pulso láser centrado a 333.5 nm (REMPI (2+1)).

En el presente trabajo se ha controlado la dinámica de predisociación del yoduro de metilo en el origen de la banda *B* por efecto Stark dinámico. Como primer resultado importante podemos destacar que se ha logrado desplazar el estado Rydberg 3R_1 por aplicación de pulsos láser de infrarrojo de alta intensidad (5-6 TW/cm²), de forma que se ha podido ejercer un control sobre la capacidad de la molécula para absorber luz y promocionar a dicha banda. La magnitud del desplazamiento ha sido cuantificada para diferentes intensidades del pulso láser de control, determinando cuánto se tiene que resintonizar la longitud de onda del láser de bombeo para recuperar las condiciones de resonancia.

Cuando la intensidad del láser de control no es suficiente para producir desplazamiento Stark del estado Rydberg (< 1 TW/cm²), se ha conseguido alterar de manera significativa muchas de las propiedades del proceso predisociativo solapando temporalmente el láser de control con el del bombeo. Estrategias de bombeo-retorno (*pump-dump*) han permitido controlar el tiempo de predisociación de la molécula y el rendimiento cuántico relativo de los diferentes productos de reacción. Concretamente, la relación entre los canales que correlacionan con la formación de yodo en estado espín-órbita fundamental y yodo en estado espín-órbita excitado ha sido cuantificada para diferentes intensidades del pulso láser de control (0.18, 0.46 y 0.55 TW/cm²). Se ha encontrado que la producción de yodo en estado fundamental, despreciable en condiciones experimentales libres de campo de control, aumenta con la intensidad del láser de 804 nm. Esto es debido a la presencia de un canal de bombeo-retorno que transfiere población desde el estado Rydberg de la banda *B* al estado 3Q_1 de la banda *A*, el cual correlaciona con la formación de yodo fundamental. Como resultado importante, el tiempo de predisociación del estado excitado se ha visto dramáticamente reducido por la aplicación del láser de control.

5. Conclusiones

Fenómenos de campo intenso: Se han estudiado varios canales de explosión coulombiana para la molécula de CH_3I tras su irradiación con pulsos láser IR ultracortos e intensos. Las distribuciones de energía cinética muestran que la energía de los fragmentos metilo y yodo es significativamente inferior que la que se esperaría considerando puramente las fuerzas repulsivas coulombianas para todos los canales estudiados. Esta discrepancia ya había sido reportada por otros grupos de investigación (véase, por ejemplo, la referencia [146]). Estos grupos suponían que la explosión coulombiana no tiene lugar a la distancia internuclear de equilibrio C-I, sino a una distancia superior, lo que reduce la energía disponible. Nuestros resultados experimentales han sido racionalizados haciendo uso de cálculos de paquetes de ondas en una dimensión sobre curvas de energía potencial *ab initio* de las especies múltiplemente cargadas, realizados por el Dr. Jesús González Vázquez. Estos cálculos revelan la existencia de una barrera de energía potencial debido a la existencia de un mínimo enlazante en la curva de energía potencial de la especie CH_3I^{2+} y de una fuerte estabilización respecto a la repulsión coulombiana pura para las especies altamente cargadas CH_3I^{n+} ($n = 3, 4$), que justificaría las discrepancias energéticas observadas.

Efectos estructurales en la dinámica de fotodisociación resuelta en tiempo de sistemas moleculares sencillos: La medición simultánea de las distribuciones de energía cinética, los rendimientos cuánticos y los tiempos de reacción de la serie RI nos ha permitido conocer cómo las características estructurales del radical R influyen en la ruptura del enlace C-I. Con el fin de racionalizar la correlación entre el tiempo de reacción y el flujo de energía a grados de libertad internos de la molécula, se ha utilizado un modelo clásico descrito en la referencia [185].

Se ha concluido que la ruptura del enlace C-I resuelta en tiempo en moléculas lineales se explica completamente teniendo en cuenta únicamente el tamaño del radical (a través de su masa reducida) y el reparto energético de la energía disponible. Es interesante destacar que el mismo comportamiento se ha encontrado para las moléculas ramificadas (para el canal de reacción que correlaciona con la formación de $\text{I}(^2P_{3/2})$). Este hecho es esperable teniendo en cuenta la reducción en la energía depositada en los grados de libertad internos de los radicales *iso*-propilo y *tert*-butilo, en paralelo con la reducción en los tiempos de disociación de sus respectivos yoduros de partida, en comparación con sus isómeros lineales del mismo tamaño. Por tanto, los tiempos de reacción para la serie de moléculas lineales y ramificadas estudiadas podían haber sido predichos mediante el análisis de las distribuciones de energía cinética del fragmento yodo asintóticas, de donde podemos extraer la cantidad de energía disponible que revierte en excitación de modos internos del radical R.

Control en régimen de campo fuerte de reacciones químicas fotoiniciadas: Este trabajo ha demostrado que la aplicación de un campo láser IR intenso durante el proceso de absorción UV y predisociación del CH_3I en la banda B puede provocar profundos cambios en algunos de los aspectos clave del proceso. Se pueden extraer tres conclusiones principales:

- El campo de láser intenso viste el sistema molecular hasta el punto de anular la capacidad de la molécula para absorber luz y promocionar a la banda B . La magnitud del desplazamiento Stark dinámico del estado Rydberg 3R_1 se ha medido para diferentes intensidades de láser de control determinando cuánto se tiene que resintonizar la longitud de onda del láser de bombeo para recuperar las condiciones de resonancia.
- El rendimiento cuántico del $I(^2P_{3/2})$ puede aumentar desde 0 (en ausencia de láser control) hasta un valor que depende de la intensidad del láser control.
- El control del tiempo de vida del estado Rydberg 3R_1 también se ha logrado. Se observa una reducción significativa, incluso para intensidades bajas de láser de control. Basándonos en las predicciones obtenidas mediante el desarrollo de un modelo cinético, se ha demostrado que el cambio en los tiempos de vida no es atribuible a efecto Stark dinámico, sino a la apertura de nuevos canales (bombeo-retorno e ionización multifotónica inducida por el pulso de control).

Bibliografía

- 1 D. Strickland, G. Mourou, *Opt. Commun.*, 56 (1985) 219.
- 2 R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*. Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- 3 A. N. Pfeiffer, C. Cirelli, A. Staudte, R. Dörner, H. G. Muller, M. Büttiker, U. Keller, *Science*, 322 (2008) 1525.
- 4 H. Wang, M. Chini, S. Chen, C. H. Zhang, F. He, Y. Cheng, Y. Wu, U. Thumm, Z. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, 105 (2010) 143002.
- 5 G.S. Voronov, N.B. Delone, *Sov. Phys. JETP Lett.*, 1 (1965) 66.
- 6 P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, N.K. Rahman. *Phys. Rev. Lett.*, 42 (1979) 1127.
- 7 B. Friedrich, D. Herschbach, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 15686.
- 8 F. Rosca-Pruna, M. Vrakking, *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001) 153902.
- 9 C. Horn, M. Wollenhaupt, M. Krug, T. Baumert, R. de Nalda, L. Bañares, *Phys. Rev. A*, 73 (2006) 031401(R).
- 10 L. V. Keldysh, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 47 (1964) 1945.
- 11 L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP*, 20 (1965) 1307.
- 12 K. Mishima, M. Hayashi, J. Yi, S. H. Lin, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Phys. Rev. A*, 66 (2002) 033401.
- 13 L. D. Landau, E. M. Lifshitz. *Mecánica Cuántica No-Relativista*. Reverte, Barcelona, 1972.
- 14 M. Büttiker, R. Landauer, *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982) 1739.
- 15 L. Roso, K. Rzazewski, *Laser Physics*, 3 (1993) 310.
- 16 P. W. Milonni, B. Sundaram. *Progress in Optics XXXI*. Elsevier, Amsterdam, 1993.
- 17 B.J. Sussman, D. Townsend, M. Yu. Ivanov, A. Stolow, *Science*, 314 (2006) 278.
- 18 P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.*, 71 (1993) 1994.
- 19 M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, G. Tempea, C. Spielmann, G. A. Reider, P. B. Corkum, F. Krausz, *Science*, 291 (2001) 1923.
- 20 P. B. Corkum, F. Krausz, *Nature Physics*, 3 (2007) 381.

- 21 T. Kanai, S. Minemoto, H. Sakai, *Nature*, 435 (2005) 470.
- 22 N. Hay, R. Velotta, M. Lein, R. de Nalda, E. Heesel, M. Castillejo, J. P. Marangos, *Phys. Rev. A*, 65 (2002) 053805.
- 23 R. Torres, N. Kajumba, J. G. Underwood, J. S. Robinson, S. Baker, J. W. G. Tisch, R. de Nalda, W. A. Bryan, R. Velotta, C. Altucci, I. C. E. Turcu, J. P. Marangos, *Phys. Rev. Lett.*, 98 (2007) 239903.
- 24 A. D. Bandrauk, N. H. Shon, *Phys. Rev. A*, 66 (2002) 031401.
- 25 N. L. Wagner, A. Wüest, I. P. Christov, T. Popmintchev, X. Zhou, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103 (2006) 13279.
- 26 S. Baker, J.S. Robinson, C. A. Haworth, H. Teng, R. A. Smith, C. C. Chirila, M. Lein, J. W. G. Tisch, J. P. Marangos, *Science*, 213 (2006) 424.
- 27 A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, 68 (1998) 3477.
- 28 D. W. Chandler, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 1445.
- 29 A. J. R. Heck, D. W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46 (1995) 335.
- 30 M. Smith, D. R. Keefer, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 39 (1988) 367.
- 31 A. T. J. B. Eppink, S.M. Wu, B. J. Whitaker. *Reconstruction methods in Imaging in Molecular Dynamics*. Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- 32 M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.*, 72 (2001) 4084.
- 33 V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.*, 73 (2002) 2634.
- 34 G. A. García, L. Nahon, I. Powis, *Rev. Sci. Instr.*, 75 (2004) 4889.
- 35 B. J. Whitaker. *Image Reconstruction: The Abel Transform in Imaging in Chemical Dynamics*. American Chemical Society, 2000.
- 36 A. N. Tikhonov, *Soviet. Math. Dokl.*, 4 (1963) 1035.
- 37 R. N. Zare, D. R. Herschbach, *Procc. IEEE*, 51 (1962) 173.
- 38 R. N. Zare, *Mol. Photochem.*, 55 (1971) 1915.
- 39 R. N. Zare. *Angular momentum*. Wiley, New York , 1988.
- 40 C. J. Jonah, *Chem. Phys.*, 55 (1971) 1915.
- 41 A. H. Zewail, *Science*, 242 (1988) 1645.

- 42 A. H. Zewail, R. B. Bernstein, *Chem. Eng. News*, 66 (1988) 24.
- 43 M. Grubele, A. H. Zewail, *Physics Today*, 43 (1990) 24.
- 44 A. H. Zewail, *Scientific American*, 262 (1990) 76.
- 45 A. H. Zewail, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 2586.
- 46 A. H. Zewail, *J. Chem. Phys. A*, 104 (2000) 5660.
- 47 M. J. Rosker, M. Dantus, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 6113.
- 48 http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/zewaillecture.
- 49 Ira N. Levine. *Fisicoquímica*. McGrawHill, Brooklyn, 2003.
- 50 V. S. Letokhov, *Phys. Today*, 30 (1977) 23.
- 51 N. Yablonovitch, E. Bloembergen, *Phys. Today*, 31 (1978) 23.
- 52 A. H. Zewail, *Phys. Today*, 33 (1980) 25.
- 53 N. Bloembergen, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5459.
- 54 T. Elsaesser, W. Kaiser, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 42 (1991) 83.
- 55 A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 12701.
- 56 A. Shi, A. Woody, H. Rabitz, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 6870.
- 57 A.P. Pierce, M. Dahleh, H. Rabitz, *Phys. Rev. A*, 37 (1988) 4950.
- 58 P. Brumer, M. Shapiro, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 82 (1986) 177.
- 59 M. Shapiro, J. W. Hepburn, P. Brumer, *Chem. Phys. Lett.*, 149 (1988) 451.
- 60 P. Brumer, M. Shapiro, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 2688.
- 61 P. Brumer, M. Shapiro, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 6843.
- 62 C. Chen, Y.Y. Yin, D. S.Elliott, *Phys. Rev. Lett.*, 64 (1990) 507.
- 63 C. Chen, D.S. Elliott, *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 1737.
- 64 P.S. Lu, S. M. Park, Y. Xie, R. J. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 6613.
- 65 X. Wang, R. Bersohn, K. Takahashi, M. Kawasaki, H. L. Kim, *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 2992.

- 66 G. Xing, X. Wang, X. Huang, R. Bersohn, B. Katz, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 826.
- 67 H. G. Muller, P. H. Bucksbaum, D. W. Schumacher, A. Zavriyev, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.*, 23 (1990) 2761.
- 68 D. W. Schumacher, F. Weihe, H. G. Muller, P. H. Bucksbaum, *Phys. Rev. Lett.*, 73 (1994) 1344.
- 69 B. Sheehy, B. Walker, L. F. DiMauro, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 4799.
- 70 V. D. Kleiman, L. Zhu, X. Li, R. J. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 102 (1995) 5863.
- 71 V. D. Kleiman, L. Zhu, J. Allen, R. J. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 10800.
- 72 L. Zhu, V. Kleiman, X. Li, S. P. Lu, K. Trentelman, R. J. Gordon, *Science*, 270 (1995) 77.
- 73 E. Dupont, P. B. Corkum, H. C. Liu, M. Buchanan, Z. R. Wasilewski, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 3596.
- 74 S. P. Lu, S. M. Park, Y. Xie, R. J. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 6613.
- 75 D. J. Tannor, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 5013.
- 76 D. J. Tannor, R. Kosloff, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 5805.
- 77 R. J. Gordon, S. A. Rice, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 48 (1997) 601.
- 78 S. A. Rice, M. Zhao. *Optical Control of Molecular Dynamics*. Wiley, New York, 2000.
- 79 G. Zgrablic, A. M. Novello, F. Parmigiani, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 955.
- 80 H. Chen, V. Tagliamonti, G. N. Gibson, *Phys. Rev. Lett.*, 109 (2012) 193002.
- 81 U. Gaubatz, P. Rudecki, M. Becker, S. Schiemann, M. Külz, K. Bergmann, *Chem. Phys. Lett.*, 149 (1988) 463.
- 82 B. W. Shore, K. Bergmann, J. Oreg, S. Rosenwaks, *Phys. Rev. A*, 44 (1991) 7442.
- 83 K. Bergmann, H. Theuer, B. W. Shore, *Rev. Mod. Phys.*, 70 (1998) 1003.
- 84 N. V. Vitanov, T. Halfmann, B. W. Shore, K. Bergmann, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 52 (2001) 763.
- 85 M. M. Salour, C. Cohen-Tannoudji, *Phys. Rev. Lett.*, 38 (1977) 757.
- 86 R. Teets, J. Eckstein, T. W. Hänsch, *Phys. Rev. Lett.*, 38 (1977) 760.
- 87 R. R. Jones, C. S. Raman, D. W. Schumacher, P. H. Bucksbaum, *Phys. Rev. Lett.*, 71 (1993) 2575.
- 88 N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J. A. Cina, G. R.

- Fleming, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 1487.
- 89 K. Ohmori, Y. Sato, E. Nikitin, S.A. Rice, *Phys. Rev. Lett.*, 91 (2003) 243003.
 - 90 E. Hertz, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, *J. Chem. Phys.*, 113 (2000) 6132.
 - 91 C. J. Bardeen, Q. Wang, C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.*, 75 (1995) 3410.
 - 92 C. J. Bardeen, J. Che, K. R. Wilson, V.V. Yakovlev, V. A. Apkarian, C.C. Martens, R. Zadoyan, B. Kohler, M. Messina, *J. Chem. Phys.*, 106 (1997) 8486.
 - 93 S. Malkmus, R. Durr, C. Sobotta, H. Pulvermacher, W. Zinth, M. J. Braun, *Phys. Chem. A*, 109 (2005) 10488.
 - 94 J. S. Melinger, S. R. Gandhi, A. Hariharan, J. X. Tull, W. S. Warren, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992) 2000.
 - 95 B. Broers, H. B. van Linden van den Heuvell, L. D. Noordam, *Phys. Rev. Lett.*, 69 (1992) 2062.
 - 96 V. D. Kleiman, S. M. Arrivo, J. S. Melinger, E. Heilweil, *Chem. Phys.*, 233 (1998) 207.
 - 97 A. Assion, T. Baumert, J. Helbing, V. Seyfried, G. Gerber, *Chem. Phys. Lett.*, 259 (1996), 488.
 - 98 C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, J. A. Squier, K. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 13023.
 - 99 T. Chen, A. Vierheilig, P. Waltner, M. Heid, W. Kiefe, A. Materny, *Chem. Phys. Lett.*, 326 (2000) 375.
 - 100 M. Wollenhaupt, A. Präkelt, C. Sarpe-Tudoran, D. Liese, T. Baumert, *Appl. Phys. B*, 82 (2006) 183.
 - 101 M. Krug, T. Bayer, M. Wollenhaupt, C. Sarpe-Tudoran, T. Baumert, S. Ivanov, N. V. Vitanov, *New J. Phys.*, 11 (2009) 105051.
 - 102 C. J. Bardeen, Q. Wang, C. V. Shank, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 2759.
 - 103 B. Kohler, V.V. Yakovlev, J. Che, J. L. Krause, M. Messina, K. R. Wilson, N. Schwentner, R. M. Whitnell, Y. Yan, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 3360.
 - 104 C. J. Bardeen, J. Che, K.R. Wilson, V.V. Yakovlev, P. Cong, B. Kohler, J. L. Krause, M. Messina, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 3815.
 - 105 J. P. Heritage, A. M. Weiner, R. N. Thurston, *Opt. Lett.*, 10 (1985) 609.
 - 106 A. M. Weiner, D. E. Leaird, J. S. Patel, J. R. Wullert, *Opt. Lett.*, 15 (1990) 326.
 - 107 R. S. Judson, H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992) 1500.
 - 108 L. González, L. Bañares, *Anales de Química*, 100 (2004) 5.

- 109 A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science*, 282 (1998) 919.
- 110 T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus, G. Gerber, *Nature*, 57 (2001) 414.
- 111 G. Gitzinger, V. Lorient, L. Bañares, R. de Nalda, *J. Mod. Opt.*, 61 (2014) 10.
- 112 <http://www.fastlite.com/en>.
- 113 <http://www.mesaphotonics.com>.
- 114 P. Schwendimann, *Phys. Rev. A*, 37 (1988) 3018.
- 115 R. Paschotta. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. Wiley-VCH, Zurich, 2008.
- 116 P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B*, 3 (1986) 125.
- 117 R. Mellish, N. P. Barry, S. C. W. Hyde, R. Jones, P. M. W. French, J. R. Taylor, C. J. van der Poel, A. Valster, *Opt. Lett.*, 20 (1995) 2312.
- 118 D. Kaplan, P. Tournois., *J. Phys. IV*, 12 (2002) 5.
- 119 Gregory Gitzinger. *Dinámica de predisociación y control de la fotoionización de yoduro de metilo con pulsos láser de femtosegundos*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2012.
- 120 Peter C. Wright. *Generation, Characterization and Application of the 3rd and 4th Harmonics of a Ti:shapphire femtosecond laser*. PhD Thesis. University of Ottawa, Ottawa, 2012.
- 121 Judith Durá Díez. *Fotodisociación en tiempo real de moléculas y agregados con pulsos láser de femtosegundos y técnicas de imágenes de iones*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2010.
- 122 <http://www.tu-chemnitz.de/physik/ION/Technology/Piezo Valve/index.html>.
- 123 R. de Nalda, J. Durá, A. García-Vela, J. G. Izquierdo, J. González-Vázquez, L. Bañares. *J. Chem. Phys.*, 128 (2008) 244309.
- 124 <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>.
- 125 Carl L. Yaws. *The Yaws Handbook of Vapor Pressure: Antoine coefficients*. Gulf Pub., 2007.
- 126 A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 4758.
- 127 G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, G. A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 132 (2010) 234313.
- 128 G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 136 (2012) 074303.

- 129 A. P. Baronavski, J. C. Owrutsky. *J. Chem. Phys.*, 108 (1998), 3445.
- 130 Edmond B. Treacy, *IEEE J. Quantum Elec.*, 5 (1969) 454.
- 131 <https://www.unikassel.de/fb10/fileadmin/datas/fb10/physik/femtosek/downloads/Sonstiges/Skript-Version30.pdf>.
- 132 A. Monmayrant, S. Weber, B. Chatel, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.*, 43 (2010) 10.
- 133 <http://www.fastlite.com/en/mpg11-577334--Latest-improvements-of-the-ChirpScan-technique-are-now-published-in-Optics-Express.html>.
- 134 V. Lorient, G. Gitzinger, N. Forget, *Optic express*, 21 (2013) 24879.
- 135 <http://www.pulsepower.cn/upfiles/article/201002/pres-dazscope.pdf>
- 136 S. Bauduch, J. Bonse, W. Kautek. *Appl. Phys A*, 69 (1999) 395.
- 137 E. Coyne, J.P. Magee, P. Mannion, G.M. O'Connor, T.J. Glynn. *Applied Surface Science*, 229 (2004) 148.
- 138 André T, J. B. Eppink, David. H. Parker, *J. Chem. Phys*, 110 (1999) 832.
- 139 D. W. Chandler, J. W. Thoman Jr., M. H. M. Janssen, D. H. Parker, *Chem. Phys. Lett.*, 156 (1989) 151.
- 140 W. Chandler, M. H. M. Janssen, S. Stolte, R. N. Strickland, J. W. Thoman, D. H. Parker, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 4893.
- 141 M. L. Lipciuc, J. B. Buijs, M. H. M. Janssen, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 8 (2006) 219.
- 142 J. E. Hansen, W. Persson, *Phys. Scr.*, 36 (1987) 602.
- 143 D. Irimia, R. Kortekaas, M. H. M. Janssen, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 11 (2009) 3958.
- 144 F. A. Grimm, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 1464.
- 145 A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker, and S. N. Yurchenko, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007) 234102.
- 146 H. Liu, Z. Yang, Z. Gao. *J. Chem. Phys*, 126 (2007) 044316.
- 147 Y. Wang, S. Zhang, Z. Wei, B. Zhang, *J. Phys. Chem A*, 112 (2008) 3846.
- 148 J. Clayden, N. Greeves, S. Warren. *Organic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 2012.
- 149 W. Domcke, D.R. Yarkony. *Conical Intersections. Electronic structure, dynamics and spectroscopy*. H. Içöppel Eds., World Scientific, New Jersey, 2004.

- 150 R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- 151 L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion*, 2 (1932) 46.
- 152 C. Zener, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 137 (1932).
- 153 S. H. Lee, K. C. Tang, I. C. Chen, M. Schmitt, J. P. Shaffer, T. Schultz, J. G. Underwood, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 8979.
- 154 J. M. Mestdagh, J. P. Visticot, M. Elhanine, B. Soep, *J. Chem. Phys.*, 113 (2000) 237.
- 155 S. Sorgues, J. M. Mestdagh, J. P. Visticot and B. Soep, *Phys. Rev. Lett.*, 91 (2003) 103001.
- 156 O. Schalk, A. E. Bogulavski, A. Stolow, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 4058.
- 157 M. A. Lee, J. D. Coe, S. Ullrich, M.L. Ho, S.J. Lee, B.M. Cheng, M. Z. Zgierski, I.C. Chen, T. J. Martinez, A. Stolow, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 11948.
- 158 G. Wu, A. Bogulavski, O. Schalk, M. S. Schuurman, A. Stolow, *J. Chem. Phys.*, 135 (2011) 164309.
- 159 T. F. Hunter, K. S. Kirstjansson, *Chem. Phys. Lett.*, 58 (1978) 291.
- 160 S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 382.
- 161 T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 4758.
- 162 E. Hamilton, T. Seideman, T. Ejdrup, M. D. Poulsen, C. Z. Bisgaard, S. S. Viftrup, H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. A*, 72 (2005) 043402.
- 163 Y. Amatatsu, S. Yabushita, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 9783.
- 164 Y. Amatatsu, S. Yabushita, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 4858.
- 165 A. Gedanken, *Chem. Phys. Lett.*, 137, 5 (1987) 462.
- 166 M. Shapiro, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, 73 (1980) 3810.
- 167 M.O. Hale, G. E. Galica, S. G. Gloagover, J. L. Kinsey, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 4997.
- 168 D. L. Philips, B. A. Lawrence, J. J. Valentini, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 9085.
- 169 D. Wang, Y. Li, S. Li, H. Zha, *Chem. Phys. Lett.*, 222 (1994) 167.
- 170 Y. J. Jung, Y. S. Kim, W. K. Kang, K. H. Jung, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 7187.
- 171 F.G. Godwin, C. Paterson, P.A. Gorry, *Mol. Phys.*, 61 (1987) 827.

- 172 F.G. Godwin, C. Paterson, P.A. Gorry, *Mol. Phys.*, 60 (1987) 729.
- 173 S. L. Wilson, K. R. Riley, *Faraday Discuss. Chem. Sic.*, 53 (1972) 132.
- 174 T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser, G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 67 (1991) 3753.
- 175 T. Baumert, B. Bühler, M. Grosser, R. Thalweiser, V. Weiss, E. Wiedenmann, G. Gerber, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 8103.
- 176 T. Baumert, G. Gerber. *Isr. J. Chem.*, 34 (1994) 103.
- 177 E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu, A. H. Zewail, *Nature*, 355 (1992) 66.
- 178 M. Tadjeddine, J. P. Flament, C. Teichteil. *Chem. Phys.*, 118 (1987) 45.
- 179 A. B. Alekseyev, H. P. Liebermann, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.*, 134 (2011) 044303.
- 180 S. Felps, P. Hochmann, P. Brint, S. P. McGlynn, *J. Mol. Spectrosc.*, 59 (1976) 355.
- 181 A. Gedanken, M. B. Robin, Y. Yafet. *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 4798.
- 182 M. R. Dobber, W. J. Buma, C. A. de Lange, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 836.
- 183 M. G. González, J. D. Rodríguez, L. Rubio-Lago, L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 26330.
- 184 A. García-Vela, *J. Chem. Phys.*, 135 (2011) 154306.
- 185 Q. Liu, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 2209